

Os Halocarbonetos e o Ambiente

CARLOS NIETO DE CASTRO *

Este artigo é dedicado a todos aqueles que acreditam que a Ciência, aliada à Inteligência do Homem, consegue remover montanhas...

INTRODUÇÃO

O uso de halocarbonetos (derivados clorados e fluorados do metano e do etano) como refrigerantes e agentes de sopragem de espumas e placas de isolamento remonta à década de 50, embora só nas duas últimas décadas a quantidade utilizada e as descobertas científicas sobre a atmosfera tenham começado a preocupar a comunidade internacional. O estudo destes compostos iniciou-se nos anos 30, tendo sido registados pela Imperial Smelting Company, Reino Unido, com o nome comercial de Isceons e pela E.I. du Pont de Nemours, EUA, como Fréons. O seu desenvolvimento deveu-se à necessidade de obter refrigerantes não tóxicos e não inflamáveis para substituir o amoníaco.

As aplicações destes fluidos na indústria são muitas e variadas. De uma forma geral não atacam os metais (exceptuam-se aço galvanizado, o zinco, o magnésio e ligas destes metais) nem os elastómeros nem os plásticos. À parte o seu uso principal em equipamento de refrigeração e ar condicionado, aplicam-se como agentes propulsores em aerossóis, agentes de sopragem de espumas para empacotamentos e placas de isolamento térmico, solventes na indústria electrónica e como agentes esterilizantes em produtos medicinais. Podem ainda encontrar-se no processamento de especiarias e nozes, dieléctricos gasosos na produção de energia, extintores de incêndios e ainda como matérias-primas nas indústrias de processamento de polímeros fluorados. Alguns destes compostos contêm bromo e são usados como agentes extintores, tendo a designação comercial de Halons.

O consumo de hidrocarbonetos halogenados na Comunidade Económica Europeia foi, em 1990 de 185 000 toneladas, repartindo-se 80 000 toneladas em espumas, 50 000 toneladas como

solventes e agentes de limpeza, 30 000 toneladas como refrigerantes e 25 000 toneladas como agentes propulsores de aerossóis. No mundo inteiro a produção ronda as 800 000 toneladas anuais.

A título de exemplo, apresenta-se na tabela I a distribuição, por tipo de aplicação, do uso dos principais halocarbonetos, em % do total, para 1988.

O desenvolvimento de todas estas aplicações exigiu nos anos 50 e 60 uma investigação considerável, não só sobre a sua química, mas também sobre as propriedades termofísicas necessárias para o projecto de equipamento de transferência de calor [1,2]. A tabela I apresenta a repartição dos consumos de halocarbonetos em % do total, no ano de 1988.

concentrados de zinco e chumbo, obtendo um grande excedente de ácido sulfúrico, remanescentes da conversão catalítica do SO_2 produzido na queima das gangas (sulfuretos metálicos). Punha-se então o problema da utilização do H_2SO_4 . Em 1930 faz uma associação com a British Aluminium Co. para a produção de sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, destinado à indústria de papel, a partir da criolite (fluoreto de alumínio e sódio). Este composto, proveniente da Gronelândia, começou a rarear no fim dos anos 30, o que levou à criação em 1939 da Aluminium Sulphate LDT para produzir o trifluoreto de alumínio, AlF_3 , e à instalação de uma unidade de produção de ácido fluorídrico, HF. O final da 2.ª Grande Guerra Mundial

Tabela I - Repartição dos Consumos de halocarbonetos em % do total, no ano de 1988

PAÍS APLICAÇÕES	JAPÃO	EUA	EUROPA	RESTO DO MUNDO	CFC
Refrigerantes	15	45	20	25	CFC 12*
Agentes de sopragem	25	20	25	20	CFC 11
Solventes de limpeza	51	15	10	16	CFC 113
Aerossóis	8	1	40	27	CFC 11 e 12
Outros	1	19	5	12	Vários

* ver secção seguinte para explicação da nomenclatura

Actualmente os efeitos destes fluidos no ambiente têm uma importância bastante grande, dado que se realizaram experiências que demonstraram que a actual taxa de libertação para a atmosfera destes compostos está a destruir a camada de ozono, e a contribuir para o efeito de estufa global.

Muito se tem escrito sobre estes problemas, principalmente em meios jornalísticos. No entanto existe uma excelente publicação compilada pela NASA [3], bem como um bom resumo no artigo de Emblar et al. [4]. Por outro lado foi publicado recentemente um excelente artigo por McLinden e Didion [5], que sintetiza brevemente todos os problemas.

RESUMO HISTÓRICO

No final dos anos 20 a ISC (Imperial Smelting Co.) trabalhava com

encontra o uso de fluoretos na energia atómica e na tecnologia de refrigeração.

A ISC comprou então uma unidade de produção de HF, iniciando a operação em 1949, bem como a produção de trifluoreto de boro, BF_3 , usado como catalisador. O excesso de produção de H_2SO_4 tinha então três destinos possíveis: produzir $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HF aquoso e AlF_3 ou HF anidro e promover a química do flúor.

Esta última solução foi a escolhida, iniciando-se então a produção em larga escala dos primeiros halocarbonetos, os clorofluorocarbonetos (CFC's) CCl_2F_2 - CFC 12 ou R 12 - e o CCl_3F - CFC 11 ou R 11.

A du Pont de Nemours tinha registado as patentes de produção destes compostos através da reacção catalisada em fase vapor, à pressão atmosférica do CCl_4 com o HF:

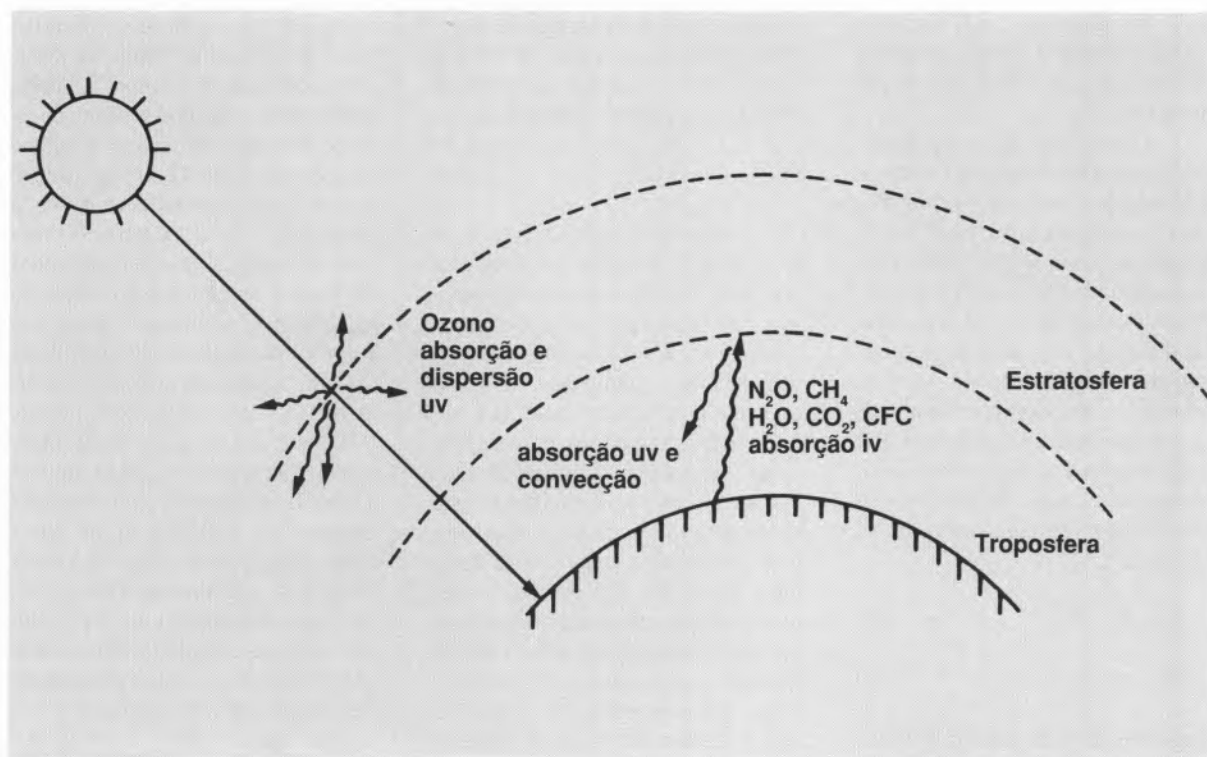
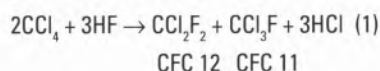
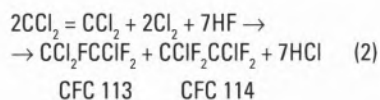


Figura 1 - Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na troposfera e na estratosfera.



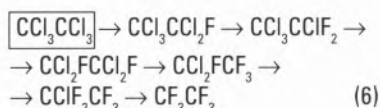
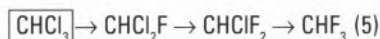
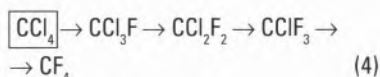
Em 1957 já se produziam 500 toneladas por ano. No entanto a solução de um problema, o excesso de ácido sulfúrico, criou outro, o excesso de ácido clorídrico! Para este foi encontrada a solução na indústria do aço no País de Gales. O desenvolvimento da indústria de refrigeração levou à instalação de novas fábricas, de forma a que em 1966 a produção era já de 12 000 toneladas por ano. O CFC 12 usava-se como refrigerante, o CFC 11 na indústria do ar condicionado, o HCFC 22 - CHClF_2 - e o CFC 115 - CCl_2F_2 - em arca frigoríficas, o CFC 114 - CCl_2F_2 e uma mistura de CFC 11 e CFC 12 em aerossóis, e uma mistura de CFC 12 e CFC 114 também em aerossóis, sempre que existisse possibilidade de hidrólise.

Desenvolveram-se então novos processos, através da fluoração do tetracloreto de carbono, CCl_4 , e do clorofórmio CHCl_3 :



O desenvolvimento da tecnologia de processos na fase líquida per-

mitiu a síntese de todos os derivados clorados e fluorados do metano e do etano, o que se exemplifica nas séries seguintes:

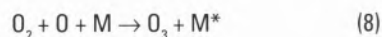
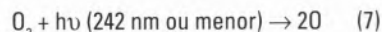


OS EFEITOS AMBIENTAIS

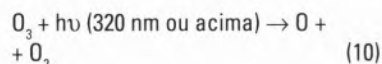
A zona gasosa da superfície da Terra (constituída pela litosfera e pela hidrosfera) pode dividir-se em quatro áreas. A primeira zona, com uma altura até cerca de 10 km, designa-se por Troposfera e contém cerca de 75% do ar. Entre 16 e 50 km situa-se a Estratosfera, que contém cerca de 25% do ar. Esta zona costuma ainda subdividir-se em três subzonas, a baixa estratosfera (10 a 25 km), a média estratosfera (25 a 35 km) e a alta estratosfera (35 a 50 km). A terceira zona, entre 50 e 80 km designa-se por Mesosfera e contém uma quantidade de ar estimada em 0,02%. Finalmente, e acima dos 80 km temos a Ionosfera, constituída por gás ionizado. A figura 1 mostra, de uma maneira esquemática, os fenômenos que ocor-

rem na troposfera e na estratosfera.

A chamada camada de ozono é constituída actualmente por baixas concentrações de ozono na estratosfera, entre 10 e 46 km de altura. O ozono, O_3 , forma-se por recombinação fotoquímica do oxigénio, sob a acção da radiação ultravioleta proveniente do sol. Esta radiação ultravioleta, perigosa para o Homem, é absorvida por esta reacção química e pelo próprio ozono formado, que sendo instável, transforma-se novamente em oxigénio.



sendo M um terceiro corpo (N_2 , ...). A reacção (7) ocorre nas partes altas da estratosfera e a quantidade de moléculas de O_2 aumenta com a diminuição de altura. A camada de ozono aparece assim na estratosfera baixa e média, atingindo $[\text{O}_3]$ valores de 8 ppm. O desaparecimento do ozono deve-se a dois tipos de mecanismos:



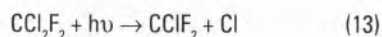
As reacções (8) e (10) estabelecem um equilíbrio químico, em que a concentração de ozono permanece constante.

Com o desenvolvimento da química da atmosfera foi possível, no início da década de 70, desenvolver modelos para a cinética das reacções citadas e para difusão das espécies. Estes modelos chegaram a conclusões que estavam em desacordo com os resultados experimentais, sugerindo a possibilidade de existência de um terceiro mecanismo de desaparecimento do ozono. Foram Molina e Rowland em 1974 [6] que mostraram, pela primeira vez, que pequenas quantidades de uma espécie X poderiam reagir com o ozono, destruindo-o:



com $\text{X} = \text{NO}, \text{HO}, \text{Cl}, \text{Br}$. X actua como um catalisador. Estes autores demonstraram que esta hipótese conduzia a um acordo excelente com os resultados experimentais. O NO existe nas camadas média e alta da estratosfera. O papel catalítico do radical oxidrilo exerce-se na estratosfera baixa. Quantidades grandes de compostos geradores de cloro e bromo atômicos poderiam ainda contribuir para o

desaparecimento da camada de ozono. Molina e Rowland sugeriram então que o CFC 12 podia decompor-se por acção fotoquímica, gerando o radical Cl:



A concentração total de Cl perto da superfície terrestre é 3 ppb e de cerca de 1 ppt ou menor na estratosfera, mas a sucessão de reacções em cadeia que ele provoca, afecta significativamente a quantidade de ozono presente, modificando o balanço natural das espécies gasosas na atmosfera.

No entanto, os halocarbonetos contendo cloro, sendo uma fonte deste elemento, levam bastantes anos a difundirem-se desde a superfície da Terra até à troposfera, pois os coeficientes de difusão destes compostos em ar, a pressões baixas são pequenos e só se permanecerem intactos na troposfera é que são perigosos. Os compostos cujas ligações químicas se quebram facilmente na troposfera dissolvem-se na chuva e retornam à superfície terrestre. Portanto o poder destruidor da camada de ozono de um refrigerante está não só relacionado com o seu conteúdo em cloro mas também com o tempo de vida média na atmosfera, que está provado ser uma função do seu teor em hidrogénio. O problema da criação do efeito de estufa, embora menos estuda-

do, também necessita de alguma reflexão. O efeito de estufa resulta da absorção da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra por componentes gasosos presentes no ar, reduzindo o arrefecimento da Terra por radiação e aumentando, consequentemente, a temperatura do clima terrestre. Este efeito de estufa foi descoberto nos anos 50. Embora se pense que o efeito de estufa está em grande parte associado com a libertação de dióxido de carbono, CO_2 , pela combustão dos combustíveis fósseis, a presença de óxido nitroso, N_2O , metano, CH_4 , água, H_2O e CFC's conduz a um efeito combinado superior ao do CO_2 . Embora as concentrações atmosféricas dos CFC's sejam várias ordens de grandeza inferiores à deste último gás, eles absorvem fortemente no infravermelho (entre 7 e 13 μm), devido às ligações C-Cl e C-F. Apresenta-se na Tabela II um resumo das grandezas citadas para os diferentes gases que ocasionam o efeito de estufa [7].

A comunidade internacional, consciente da complexidade do problema e da necessidade do desenvolvimento de esforços concertados que permitam defender a atmosfera, a troposfera e a estratosfera, tenta, por um lado, estabelecer acordos que limitem o uso e a produção de certos halocarbonetos e, por outro, desenvolver compostos alternativos ao CFC 11 e ao CFC 12, estabelecendo programas de investigação concertados e complementares, de forma a obter os dados termodinâmicos e de transporte necessários ao projecto e construção dos novos equipamentos de transferência de calor para as indústrias de refrigeração e do ar condicionado e limitando ou proibindo o uso destes compostos.

O controlo da produção iniciou-se em 1977 através do programa das Nações Unidas para o ambiente (UNEP). Vários tratados e convenções internacionais foram assinados, sendo de destacar a Convenção de Viena para a Protecção da Camada de Ozono em 1985, o Protocolo de Montreal sobre as Substâncias que Destroem a Camada de Ozono, em 1987, e a Declaração de Helsínquia sobre a Protecção da Camada de Ozono em 1989.

O Protocolo de Montreal foi revisto em Londres em 1990 e recentemente, em Novembro de 1992 em Copenhaga. As reduções de produção e consumo foram as seguintes:

Figura 2 - Diagrama de McLinden e Didion [5] sobre as alternativas possíveis.

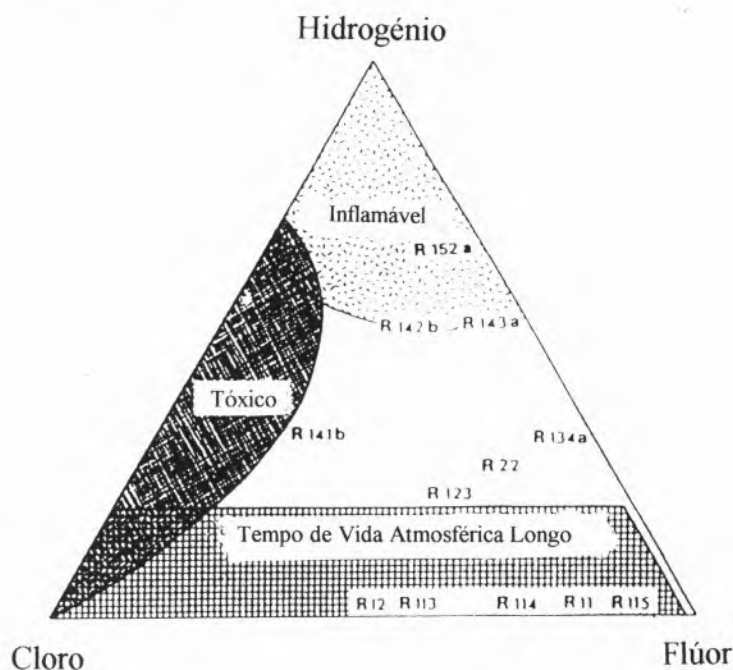


Tabela II - Gases que ocasionam o efeito de estufa

Gás	Concentração na atmosfera / ppm (Vol)	Aumento anual %	Tempo de vida / ano	Banda de Absorção I.V. / μm	Contribuição para o aquecimento / %
CO_2	350	0,5	≈ 500	2,8; 4,3; 13; ≈ 15	49
CH_4	1,7	1,0	7 - 10	3,3; 7,6	18
N_2O	0,31	0,25	150	4,5; 7,8	6
O_3	0,2 - 10	1 - 2	< 5 h	9,3; 9,7	2
CFC 11	$2,3 \times 10^{-4}$	5	75	9,2; 11,8	5
CFC 12	$3,8 \times 10^{-4}$	5	110	8,7; 9,1; 10,9	9
H_2O	—	0	—	2-3; 5-7	≈ 11

(1) - CFC's controlados

Substâncias: CFC 11, CFC 12, CFC 113, CFC 114, CFC 115

Base de referência:

1 de Julho de 1986: 100%

Efectivo a partir

de 1 de Janeiro de 1994: 75%

Efectivo a partir

de 1 de Janeiro de 1996: 0%

(2) - Halons controlados

Substâncias: Halon 1211, Halon 1301 e Halon 2402

Base de referência:

1 de Julho de 1986: 100%

Efectivo a partir

de 1 de Janeiro de 1996: 0%

(3) - HCFC's controlados

Eliminação total em 2030; a 99,5% em 2020; 65% em 2010 e 35% em 2004. Base 1989.

Para além destes compostos, outros como o CFC 13, o CFC 112, o tetracloreto de carbono, CCl_4 (eliminação total em 1996), o 1,1,1-tricloroetano, CCl_3CH_3 (eliminação total em 1996) e o brometo de metilo, CH_3Br , foram também regulamentados.

NOMENCLATURA DOS HALOCARBONETOS

A nomenclatura dos halocarbonetos desenvolveu-se com uma base pouco científica e derivada da necessidade dos técnicos de refrigeração de os identificar, no "calão" industrial, de uma forma abreviada. Estas designações não têm qualquer ligação com a nomenclatura da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), que todos conhecemos, mas convém sabê-la, pois ainda hoje em dia em grande parte da literatura técnica ela é utilizada. Assim, e de acordo com a norma americana mais recente [8], a classificação aplica-se aos derivados do metano, etano, propano e ciclobu-

tano, apresentando casos especiais quando o bromo está presente, como no caso dos halons. Assim, temos:

R X Y Z

em que **R** designa **Refrigerante**

X designa o **número de átomos de Carbono - 1**, isto é $X = N_C - 1$

Y designa o **número de átomos de Hidrogénio + 1**, isto é

$Y = N_H + 1$

Z designa o **número de átomos de Fluor**, isto é $Z = N_F$

O número de átomos de cloro é o remanescente, isto é $N_{Cl} = N_T - X - Y$, sendo $N_T = 4, 6$ ou 8 , conforme se trate da família do metano (4), etano (6) ou propano e ciclobutano (8), desde que não existam ligações insaturadas. Quando $X=0$, omite-se da designação. Assim o 1,1,2-triclorotrifluoroetano, $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ designa-se por R 113, o triclorometano (clorofórmio), CHCl_3 , designa-se por R 20 e o pentafluoroetano, CHF_2CF_3 , designa-se por R 125.

Se o halocarboneto é cíclico, substitui-se **R** por **C**. Assim o 1,2-diclorohexafluorociclobutano, $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$, designa-se por C 316. Quando o bromo está presente em vez de todo ou parte do cloro, aparece a letra **B**, seguida do número de átomos de bromo presentes na molécula, isto é:

R X Y Z B W

em que **B** designa que a **molécula contém Bromo**

W designa o **número de átomos de Bromo**, isto é $W = N_{Br}$

Assim o 1,2-dibromotetrafluoro-

etano, $\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$, designa-se por R114B2. No caso especial em que existem ligações insaturadas, aparece um quarto dígito logo a seguir ao R que designa o número de ligações C-C insaturadas que existem na molécula. É o caso do clorotrifluoroetano, $\text{CClF}=\text{CF}_2$, designa-se por R1113.

Merece referência especial, o caso de isómeros nas séries do etano e do propano. No caso da série do etano cada isómero tem o mesmo número mas coloca-se uma letra minúscula a seguir à designação RXYZ. O **isómero mais simétrico** indica-se apenas pelo número. À medida que os **isómeros de tornam menos simétricos** usam-se as letras **a, b** ou **c**. A simetria pode ser determinada por escrita da fórmula estrutural, o que se recomenda, ou pelo cálculo da diferença entre a massa molecular ligada a cada carbono. Quanto menor a diferença, mais simétrico é o composto. Assim os isómeros do diclorotrifluoroetano são o 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, CHCl_2CF_3 , o 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoroetano, CHClFCClF_2 , e o 1,1-dicloro-1,2,2-trifluoroetano, $\text{CCl}_2\text{FCHF}_2$. Fazendo o cálculo das massas moleculares ligadas a cada átomo de carbono obtemos os valores indicados na Tabela III.

No caso dos isómeros da série do propano, necessitamos de duas letras minúsculas. A primeira letra designa o tipo de substituição no átomo de carbono central (C2):

- CCl_2 -a; - CClF -b; - CF_2 -c; - CClH -d; - CFH -e; - CH_2 -f

A segunda letra indica a simetria relativa dos substituintes nos carbonos terminais (C1 e C3). Subtrai-se as somas das massas e quanto menor a diferença, maior a simetria. Contudo o isómero mais simétrico tem agora a letra **a**, contrariamente ao caso da série do etano. Por exemplo o $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ tem como grupo C2 o CF_2 , $S_1=71,9$, $S_3=57,0$ e $|S_1 - S_3|=14,9$. Como é o isómero dos três que têm como grupo central CF_2 para o qual esta diferença é menor, designa-se por R225ca.

Tabela III - Exemplo da designação dos isómeros da série do etano

ISÓMERO	FÓRMULA QUÍMICA	S_1	S_2	$ S_1 - S_2 $
R123	CHCl_2CF_3	71,9	57,0	14,9
R123a	CHClFCClF_2	55,5	73,4	17,9
R123b	$\text{CCl}_2\text{FCHF}_2$	89,9	39,0	50,9

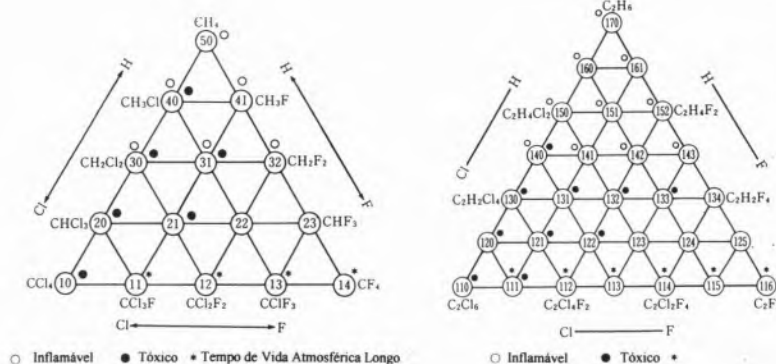


Figura 3 - Identificação dos compostos da família do metano e do etano. Adaptado de [7].

No caso dos derivados halogenados do ciclopropano, considera-se o átomo de carbono central aquele que tem ligada a si a maior massa, deixando-se de usar a primeira letra.

As misturas de halocarbonetos designam-se pelos seus componentes puros, com o de mais baixo ponto de ebulição primeiro, seguido da composição em fracção ponderal. Assim uma mistura 20/80 de R12 com R22 designa-se por R22/R12(80/20).

Como o interesse actual de identificar um halocarboneto pelo seu impacto ambiental, nomeadamente pelo seu poder destruidor da camada de ozono, começou-se a usar as designações de clorofluorocarboneto, **CFC**, para os compostos que não contêm hidrogénio, hidrofluorocarboneto, **HFC**, para os que não contêm cloro e hidroclorofluorocarboneto, **HCFC**, para os que contêm os 3 elementos para além do carbono. Assim, e tal como já exemplificamos na secção anterior, o R142b é o HCFC 142b, o R134a é o HFC 134a, o R12 é o CFC 12. Quando o bromo está presente, precede-se a designação com um B. Por exemplo o R12B1 é o BCFC12B1.

PROPRIEDADES DOS HALOCARBONETOS

Os CFC's têm um comportamento genérico que os torna bastante atraentes, seja do ponto de vista do produtor, seja pelo lado do consumidor.

As propriedades que caracterizam este comportamento tornam-nos passíveis de variadíssimas aplicações, conforme citámos anteriormente. As suas características comuns são:

- a) não são inflamáveis, o que elimina o perigo de incêndio e de explosão.
- b) têm valores baixos de toxicidade, de tal modo que nem mesmo inalados directamente causam qualquer tipo de paralisia, e quando em contacto com a pele não causam inflamações.
- c) são altamente inertes do ponto de vista químico e estáveis termicamente.
- d) não corroem os metais e têm um efeito pequeno sobre os plásticos e a borracha.
- e) são solventes bastante selectivos.
- f) têm uma condutibilidade térmica baixa, o que torna o seu vapor quase isolante térmico.
- g) são bons isolantes térmicos.

Estas propriedades são normalmente atribuídas ao fluor e à ligação C-F, dada a electronegatividade do fluor e a sua pequena dimensão. A ligação C-F é muito forte e estável termicamente. Embora esta ligação seja forte a interacção entre duas moléculas é fraca, pelo que os CFC's têm uma entalpia de evaporação baixa, pressão de vapor elevada, volatilidade elevada, viscosidade e tensão superficiais baixas.

São assim utilizados como refri-

gerantes em usos domésticos e industriais (grandes armazéns, centros comerciais, automóveis, etc.), como agentes propulsores e solventes nos aerossóis (cosmética, perfumes, tintas, etc.), como agentes de sopragem de materiais isolantes térmicos (espumas de poliuretano, espumas plásticas variadas, etc.), solventes de limpeza (máquina de precisão, componentes electrónicos e eléctricos, produtos plásticos pré-fabricados de elevada precisão, etc.).

A PROCURA DE ALTERNATIVAS AMBIENTALMENTE ACEITÁVEIS

Desde 1988 que se iniciaram diversos projectos de investigação sobre as propriedades dos compostos que se pensa hoje em dia não destruir a camada de ozono e não contribuírem grandemente para o efeito de estufa global, nomeadamente no campo dos refrigerantes alternativos para a refrigeração doméstica, comercial, industrial e redes de frio, condicionamento de ar e bombas de calor. O estudo da viabilidade destes novos compostos passa pela determinação de várias grandezas que seguidamente se descrevem:

- **tempo de vida médio na atmosfera - TVA** (atmospheric life time, ALT), definido como a razão entre a abundância global e a taxa média de desaparecimento anual.

- **poder destruidor do ozono - PDO** (ozone depletion potential, ODP), relativo ao CFC 11, considerado unitário. O PDO de um halocarboneto é calculado através de um modelo químico para o ozono estratosférico, assumindo o estado estacionário de emissão e destruição.

- **poder de aquecimento global - PAG** (global warming potential, GWP), relativo ao CO₂, e correspondente a um tempo de integração de 500 anos.

- **limite inferior de inflamação - LII** (lower flammability limit, LFL), definido em termos de percentagem volumétrica de ar seco.

- **valor limite de toxicidade - VLT** (toxicity threshold limit value, TLV), em partes por milhão, ppm.

A análise das alternativas possíveis aos CFC's sugere que existem vários compostos possíveis, mas que o seu número se encontra limitado por vários motivos [5]. Vamos exemplificar com o caso dos refrigerantes. O fluido

de trabalho num compressor de um sistema refrigerante deve obedecer a um grande número de requisitos [7,9,10], que seguidamente se descreminam:

Propriedades Químicas

- (1) estáveis durante um tempo longo, sem se decomporem ou se deteriorarem.
- (2) não corrosivo dos metais que constituem os equipamentos.
- (3) não destruir materiais isolantes e vedantes.
- (4) não reagirem com os óleos lubrificantes, em presença de metais.

Saúde, Segurança e Ambiente

- (5) não terem toxicidade aguda ou crónica
- (6) não serem inflamáveis ou explosivos.
- (7) terem um TVA pequeno (20 anos ou menor), um PDO e um PAG baixos

Propriedades Termofísicas

- (8) zona líquida larga, com ponto de fusão baixo.
- (9) ponto de ebulição, pressão de vapor e ponto crítico adequados.
- (10) entalpia de vaporização elevada.
- (11) fase vapor com capacidade calorífica baixa.
- (12) viscosidade baixa, tanto no vapor como no líquido.
- (13) condutibilidade térmica elevada, tanto no vapor como no líquido.
- (14) tensão superficial baixa.

Outras Propriedades

- (15) elevada solubilidade em óleos (propriedades lipofílicas).
- (16) constante dieléctrica elevada e perdas dieléctricas baixas.
- (17) simplicidade na detecção de fugas.
- (18) baixo custo.

Encontrar um refrigerante novo não é tarefa fácil. A substituição directa de um refrigerante existente por um novo, para ser utilizado nos equipamentos já existentes (frigoríficos, aparelhos de ar condicionado, criostatos, liofilizadores, etc.) implica a obediência a todos os critérios enunciados. No entanto podem-se fazer alguns compromissos, nos seguintes termos: pode-se tolerar propriedades térmicas menos boas, com diminuição de rendimento dos ciclos frigoríficos. Para um sistema de refrigeração projectado de raiz para trabalhar com um refrigerante alternativo o problema é menos crítico, pois a adaptação de pressões de trabalho e capacidades caloríficas diferentes é trivial nos compressores e os permutadores de calor podem modificar-se para responder às novas propriedades de

transporte. Contudo, nas áreas da saúde, segurança, ambiente e estabilidade química, os graus de liberdade são pequenos, pois não se podem tolerar acidentes ecológicos.

Ora as propriedades dos halo-carbonetos variam gradualmente pela substituição de átomos, pelo que se torna possível encontrar compostos alternativos com propriedades semelhantes aos actualmente em uso.

Reportando-nos à análise de McLinden e Didion [5], podemos resumir os refrigerantes alternativos mais promissores num diagrama triangular, em que os vértices correspondem aos três elementos que devem constituir a molécula do refrigerante (hidrogénio, cloro e fluor), para além do carbono. Representa-se na figura 2 esse diagrama genérico, identificando-se os limites da inflamabilidade (muito hidrogénio), da toxicidade (cloro, sem fluor) e da alternativa (pouco cloro, pouco hidrogénio e muito fluor).

Embora existam bastantes CFC's, só numa região bastante limitada deste diagrama triangular se encontram compostos que são, simultaneamente, não inflamáveis, aceitáveis do ponto de vista ambiental e que têm baixa toxicidade - região não sombreada da figura. Os melhores candidatos são os compostos ricos em fluor, com hidrogénio e poucos átomos de cloro, designados genericamente por hidrofluorocarbonetos, HFC's.

A figura 3 apresenta, para a família do metano e para a família do etano, a identificação dos diferentes compostos. Cada ponto representa um conjunto de isómeros, havendo 55 compostos diferentes no total, de acordo com a sua inflamabilidade, toxicidade e tempo de vida atmosférico. Aqueles que aparecem como melhores alternativas encontram-se junto ao vértice do fluor.

Podemos seleccionar, por ordem decrescente de ponto de ebulição, na família do metano, o HFC 32, o HFC 23 e o HCFC 22. Na família do etano temos o HCFC 141b, o HCFC 123, o HCFC 142b, o HFC 134, o HFC 152a, o HFC 134a e o HFC 125.

As propriedades necessárias para os refrigerantes alternativos são as propriedades de equilíbrio (incluindo densidade, pressão de vapor, entalpia, entropia, capacidade calorífica, velocidade do som, tensão superficial e propriedades dieléctricas, como a

constante dieléctrica) e as propriedades de transporte (viscosidade e condutibilidade térmica), tanto na fase gasosa, como na líquida, incluindo o vapor sobrearrefecido [11]. Contudo os dados existentes para os novos HFC's são bastante limitados e de baixo rigor. Face à escolha entre produzir equipamento eficiente e de baixo custo ou utilizar fluidos mais seguros, as pressões económicas forçam a indústria a aceitar o status quo e, até que medidas legislativas obrigatórias se tornem efectivas, os projectistas e construtores continuarão a utilizar os bem testados CFC's. Esta é a situação em Portugal, nas indústrias da refrigeração e do ar condicionado, com o argumento de que os refrigerantes actuam em circuito fechado e, portanto, não se libertam para a atmosfera. No campo dos aerossóis existem já substitutos, de que falaremos na secção seguinte, alguns dos quais inflamáveis, como o propano, o butano e isobutano e susceptíveis de causar acidentes graves, como aconteceu em França em 1990, com um insecticida propulsoado a butano. A inexistência de um conjunto de dados termodinâmicos e de transporte fiáveis torna-se assim uma boa justificação para não mudar, evitando a adopção dos novos HFC's pelos projectistas de refrigeração e de outros equipamentos.

O efeito da incerteza dos dados termodinâmicos e de transporte nos parâmetros de projecto dos equipamentos de transferência de calor tem sido estudado por diversos autores [12-18], entre os quais o autor deste texto, tendo todos chegado à conclusão de que o uso de dados incorrectos no projecto dos equipamentos conduz a gastos excessivos na sua construção e operação.

Apresentam-se na Tabela IV os valores do TVA, PDO, PAG, LII e VLT para os diferentes CFC's em uso (e objecto de exclusão ou redução de consumo pelo protocolo de Montreal em 1987 e acordos posteriores) - Classe C, os seus substitutos provisórios - Classe B, com como os considerados ambientalmente aceitáveis - Classe A, sua fórmula química e o seu ponto de ebulição normal. Desta tabela pode concluir-se que os refrigerantes ambientalmente aceitáveis são o HFC 32, o HFC 125, o HFC 134, o HFC 134a e o HFC 152a. O HFC 143a tem um valor elevado de PAG, bem como o HFC 23. O HFC 152a

é contudo inflamável e o seu uso deverá obedecer a cuidados especiais.

Representa-se na figura 4 o poder destruidor do ozono, PDO, em função do poder de aquecimento global, PAG, junto à origem estão concentrados os refrigerantes alternativos ambientalmente aceitáveis.

tos, apenas no sector do ar condicionado, podemos compreender a importância tecnológica e ambiental dos refrigerantes alternativos, ambientalmente aceitáveis. A indústria ter-se-á de adaptar, não só na produção mas também na distribuição e manutenção, aos novos requisitos técnicos dos

Tabela IV - Refrigerantes Ambientalmente Aceitáveis. Apresentam-se os CFC's e o CO₂ para comparação

Refrigerante	Fórmula	PEN / °C	TVA / ano	PDO	PAG	LII	VLT	Categoria
Amoníaco	NH ₃	-33,3	< 1	0	< <	15,0	25	A
Propano	C ₃ H ₈	-42,1	< 1	0	3	2,1	asfixia	
n-Butano	C ₄ H ₁₀	-0,5	< 1	0	3	1,5	800	
i-Butano	C ₄ H ₁₀	-11,7	< 1	0	3	1,8	1000	
HFC 23	CHF ₃	-82,1	310	0	12000	inexis.	1000	
HFC 32	CH ₂ F ₂	-51,8	6	0	220	14,6	?	
HFC 125	C ₂ HF ₅	-48,6	28	0	860	inexis.	1000	
HFC 134	C ₂ H ₂ F ₄	-19,4	12	0	?	inexis.	?	
HFC 134a	C ₂ H ₂ F ₄	-26,1	16	0	420	inexis.	1000	
HFC 143a	C ₂ H ₃ F ₃	-47,4	41	0	1000	7,1	?	
HFC 152a	C ₂ H ₄ F ₂	-24,2	2	0	47	3,7	1000	
HFC 227	C ₃ HF ₇	-17,3	30	0	1100	inexis.	?	
HCFC 22	CHClF ₂	-40,8	15	0.05	510	inexis.	1000	B
HCFC 123	C ₂ HClF ₃	27,9	2	0.02	29	inexis.	10	
HCFC 124	C ₂ HClF ₄	-12,1	7	0.02	150	inexis.	500	
HCFC 141b	C ₂ H ₃ ClF	32,0	8	0.10	150	7,4	500	
HCFC 142b	C ₂ H ₃ ClF ₂	-9,3	19	0.06	540	6,9	1000	
CFC 11	CClF ₃	23,8	60	1	1500	inexis.	1000	C
CFC 12	CCl ₂ F ₂	-29,8	130	0,9	4500	inexis.	1000	
CFC 13	CClF ₃	-81,4	400	0,45	?	inexis.	1000	
CFC 113	C ₂ Cl ₃ F ₃	47,6	90	0,8	2100	inexis.	1000	
CFC 114	C ₂ Cl ₂ F ₄	3,8	200	0,7	5500	inexis.	1000	
CFC 115	C ₂ ClF ₅	-39,8	400	0,35	7400	inexis.	1000	
Dióxido de carbono	CO ₂	sublima	120	0	1	inexis.	5000	

Apresentamos na Tabela V os refrigerantes actualmente em uso e as alternativas possíveis para cada um deles.

Se considerarmos que em Portugal, em 1991, e segundo a APIRAC (Associação Portuguesa da Indústria de Refrigeração e Ar Condicionado) foram facturados 100 milhões de con-

aparelhos a utilizar e aos novos fluidos operacionais. Não pode, como a avestruz, esconder a cabeça na areia...

A produção em larga escala dos refrigerantes alternativos começou nos finais de 1990 pela du Pont, em Corpus Christi, Texas, EUA, com o HFC 134a (18 000 T/ano) e o HCFC 123 (13 600 T/ano).

Esta empresa iniciou ainda em 1992 a produção de HCFC 123 em Maitland, Ontario, Canadá e de HCFC 124 e HFC 125 em Deepwater, New Jersey, EUA. Tem ainda projectada uma fábrica de HFC 134a para Dordrecht, Holanda, a iniciar a produção em 1994.

A Allied-Signal iniciou no segundo semestre de 1992 a produção do HCFC 141b em El Segundo, Califórnia (9 000 T/ano), tendo projectada uma fábrica de HFC 134a em Baton Rouge, Louisiana, para arranque em 1994, com a mesma capacidade.

A Daikin, arrancou em meados de 1992 em Kashima, Japão, com o HFC 134a e o HCFC 141b (5 000 T/ano).

Na Europa o arranque pertenceu à ICI, em Runcorn, Reino Unido, com o HFC 134a, em 1990 (3 000 T/ano), estendendo posteriormente a produção deste composto a Widnes, Reino Unido, St. Gabriel, Louisiana, EUA e Mihara, Japão, prevendo-se o arranque do HFC 32 a nível de instalação piloto a curto prazo.

A Elf Atochem iniciou este ano a produção de HCFC 141b e HCFC 142b em Benite, França (40 000 T/ano) bem como o HFC 134a (9 000 T/ano).

Arrancou ainda a produção do HFC 125, HCFC 123 e HCFC 124 em Porta Marghera, Itália, com a Ausimont no início de 1992, com instalações de baixa capacidade (1 000 T/ano).

Convém por fim referir que são usadas na indústria algumas misturas de halocarbonetos, umas vezes com a composição indicada e outras não (blends).

Das primeiras são de salientar as misturas azeotrópicas, designadas pela série 500. Destacam-se destas, pelas suas aplicações o R 500 ou CFC/HFC 500, mistura binária de CFC 12 + HFC 152a (73,8/26,2) e a R 502 ou HCFC/CFC 502, mistura de HCFC 22 + CFC 115 (48,8/51,2).

Conforme se depreende da análise anterior, a procura de alternativas aos halocarbonetos banidos continua. Recentemente [19] a Agência de Protecção Ambiental dos EUA identificou onze novos compostos que parecem ser boas alternativas aos CFC's e aos HCFC's, incluindo nove fluorocarbonetos derivados do propano e dois hidrofluoroéteres. Os produtos são o HFC 227ca, o HFC 227ea, o HFC 236cb, o HFC 236ea, o HFC 236fa, o HFC 245ca, o HFC 245cb, o HFC 245fa, o HFC 254cb, o HFE 125 e o HFE 143a. Embora

apenas tenham sido sintetizadas quantidades bastante pequenas destes compostos, as simulações computacionais indicam que são refrigerantes mais eficientes que os CFC's. O HFC 236a parece ser um bom substituto do CFC 114 para os arrefecedores, o HFC 245ca e o HFC 245fa poderão substituir o CFC 11, também nos arrefecedores. O HFC 245cb, o HFC 227ea, o HFC 227ca e o HFE 143a parecem poder vir a substituir o CFC 12 e o HFC 134a. Todos estes compostos parecem ter LII's muito

pequenos ou inexistentes, estando a decorrer os testes de toxicidade, e a serem feitas as reacções com OH para determinar os TVA, supostos baixos.

CONCLUSÕES

Agénese dos fluorocarbonetos e o seu impacto na indústria química, produzindo bem estar para a humanidade, foi indiscutível até à descoberta do "buraco" de ozono na década de 70. Desde essa altura a investigação a nível

universitário e industrial desenvolveu-se bastante, tendo permitido criar alternativas para os halocarbonetos poluentes, ambientalmente aceitáveis. A montante desta alternativa estiveram os químicos e os físicos que forneceram e continuam a fornecer os dados necessários ao projecto e funcionamento correcto dos novos equipamentos e ao estabelecimento das restrições e/ou proibições acordadas internacionalmente.

Sabe-se hoje que o ozono está a ser destruído à taxa de 8% por cada década, no hemisfério norte, durante certas épocas do ano, ocorrendo não só no Inverno, mas também na Primavera e no Verão. Dados recentemente obtidos pelos satélites da NASA mostram que começa a atingir zonas bastante populosas do globo, como a América do Norte, Canadá, Grã-Bretanha, norte da Europa, norte de Portugal e os Açores (cerca de 3%). Na Tabela VI apresentam-se as diferentes tendências de desaparecimento da altura da camada de ozono, em estações do ano diferentes e para diferentes latitudes, por cada década.

Uma vez a atmosfera liberta de cloro e bromo, a camada de ozono regenerar-se-á naturalmente. No entanto, mesmo que hoje cessasse a emissão de CFC's, a concentração de cloro na parte superior da estratosfera continuaria a aumentar durante bastantes anos, devido ao seu tempo de difusão para esta zona e ao facto de aí existirem compostos com cloro com tempos de vida longa. Só por volta do ano 2030 poderemos estar seguros que as medidas agora tomadas terão o efeito desejado.

Para este esforço mundial contribuem os portugueses. Assim o Instituto Nacional de Investigação Científica, agora extinto, e a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica co-financiaram 3 projectos de investigação ao autor, destinados à medida rigorosa de condutibilidades térmicas, densidades e constantes dieléctricas de vários destes HCFC's e HFC's, e cujas amostras foram cedidas pela Solvay-Fluor (Alemanha). No entanto os montantes atribuídos foram bastante tímidos e ainda insuficientes para o programa que nos propomos. Este esforço desenvolve-se em conjunto com outros grupos internacionais, também eles empenhados numa luta contra o tempo.

Tabela V - Refrigerantes em uso e alternativas possíveis

Aplicação	Em Uso	Alternativas
Refrigeração doméstica	CFC 12	HFC 134a, HFC 152a, HCFC 22, HCFC 22/HFC 152a/HCFC 124
Refrigeração comercial	CFC 12	HCFC 22, HFC 134a, HFC 152a, HCFC 22/HFC 152a/HCFC 124 NH ₃ (R 517)
	R 502	NH ₃ , HCFC 22, HFC 125, HFC 32 HFC 143a HCFC 22/C ₃ H ₈ /HFC 125
	HCFC 22	HFC 32/HFC 134a HFC 32/HFC 125
Refrigeração industrial	HCFC 22	HFC 134a, HFC 125, HFC 32 HFC 32/HFC 134a HFC 32/HFC 125
	NH ₃	nenhum
	CFC 12	HFC 134a
	R 502	HCFC 22
	CFC 11	HCFC 123
	CFC 13	HFC 23
Armazenagem frigorífica	HCFC 22	HFC 134a, HFC 125, HFC 32
	NH ₃	nenhum
	CFC 12	HFC 134a, "blends"
	R 502	HFC 32, HFC 125, "blends"
Ar condicionado	HCFC 22	HFC 32/HFC 152a
	CFC 11	HFC 123
	CFC 12	HFC 134a
	R 500	HFC 134a
	CFC 114	HFC 227, HCFC 114
Bombas de calor	CFC 12	HFC 134a, HFC 152a, HCFC 22 HCFC 22/HFC 152a/HCFC 124
	HCFC 22	HCFC 22/HFC 23 HCFC 22/HCFC 142b HFC 32/HFC 152a
	R 502	HCFC 22, HFC 152a
	CFC 11	HCFC 123
	CFC 114	HFC 227, C ₂ H ₅ Cl

Tabela VI - Tendências de desaparecimento da altura da camada de ozono, em estações do ano diferentes e para diferentes latitudes, por cada década [20]

Estação do ano	L = 45° S	Equador	L = 45° N
Dezembro - Março	- 5,2 ± 1,5 %	+ 0,3 ± 4,5 %	- 5,6 ± 3,5 %
Maio - Agosto	- 6,2 ± 3,0 %	+ 0,1 ± 5,2 %	- 2,9 ± 2,1 %
Setembro - Novembro	- 4,4 ± 3,2 %	+ 0,3 ± 5,0 %	- 1,7 ± 1,9 %

Esperemos agora que as empresas industriais, comerciais e governos colaborem activamente entre si e com os cientistas para resolver o que ainda necessita de ser objecto de estudos. Aqueles refrigerantes que hoje consideramos seguros poderão vir a ser considerados passíveis de substituição a curto prazo. A modelação da dispersão destes compostos em atmosferas rarefeitas necessita de ajustamentos permanentes, dada a complexidade dos fenómenos envolvidos e o aparecimento constante de novos dados de coeficientes de difusão dos novos sistemas em ar.

A indústria dos fluorocarbonetos representa um dos melhores exemplos de como a indústria química, habituada a enriquecer com estes produtos de elevado valor acrescentado e de fácil vulgarização, atacada pelo impacto ambiental destes novos compostos, nomeadamente desde 1974, soube procurar alternativas e iniciar em 1990 a produção em larga escala do HFC 134a. Representa ainda um dos melhores exemplos da colaboração universidade-indústria-organismos governa-

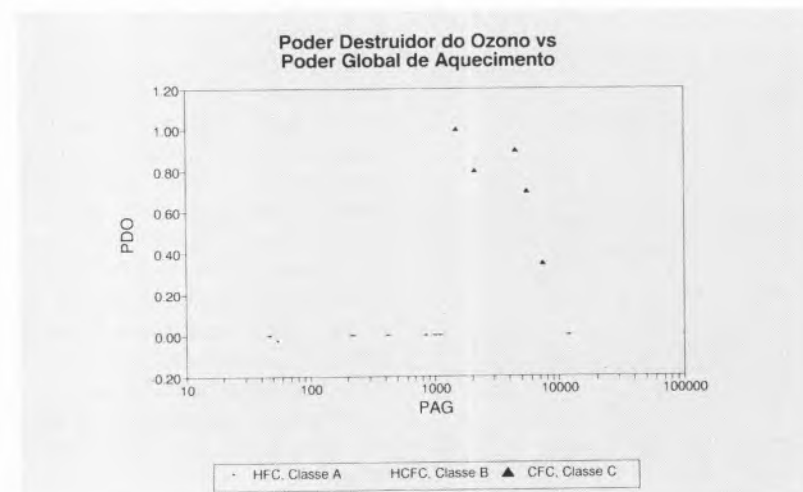
mentais, com benefício particular e da comunidade.

Tal como uma mutação genética, a indústria química mudou e mudará, para não sucumbir. Assim aconteça em Portugal.

AGRADECIMENTOS

Este artigo só foi possível porque o autor contou sempre com o apoio do seu grupo, mesmo dos que não estão directamente envolvidos nos projectos. Para o João Fareleira, o Umesh Mardolcar, a Ana Sousa, o Paulo Fialho, a Teresa Barão e a Anélia Gurova, o "batalhão" dos refrigerantes alternativos, o meu obrigado. Ao Bernard le Neindre, ao Roland Tufeu do LIMHP-CNRS expresse o meu reconhecimento pelo despertar para este campo de trabalho em 1988 e pelo trabalho conjunto com o HCFC 142b e a mistura HCFC 22 + HCFC 142b. Para o Richard Perkins do NIST vai o meu obrigado pelas horas de labuta conjunta em torno do HFC 134a e do HCFC 142b em Boulder, minha cidade adoptiva. Finalmente quero agradecer ao Rolf Krauss, do ITV de Estugarda, a cedência de dados sobre os halocarbonetos e à Eng.^a Cristina Nunes da DGQA pelo envio atempado das decisões da reunião da UNEP em Copenhaga (Nov. 92).

Figura 4 - O poder destruidor do ozono em função do poder de aquecimento global. Os HFC's mais promissores (Classe A) situam-se perto da origem do gráfico.



BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, in *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 3, Butterworths, London (1963).
- [2] W. F. Stoecker, J. W. Jones, in *Refrigeration and Air-Conditioning*, McGraw-Hill, New York (1982).
- [3] *Atmospheric Ozone*, Vol. I, II e III, NASA, Washington, (1985).
- [4] L. R. Embler, P. L. Layman, W. Lepkowski, P. S. Zurer, *Chem. & Eng. News*, **64** (1986) 14.
- [5] M. O. McLinden, D. A. Didion, *ASHRAE J.*, **32**, Dezembro (1987).
- [6] J. M. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, **249** (1974) 810.
- [7] *Thermophysical Properties of Environmentally Acceptable Fluorocarbons - HFC 134a and HCFC 123*, Japanese Association for Refrigeration and Japan Flon Gas Association, 1991.
- [8] ANSI/ASHRAE 34-1992, *Number Designation and Safety Classification of Refrigerants*, April 24 (1992).
- [9] J. L. Threlkeld, in *Thermal Environment Engineering*, 2nd Ed., Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall (1970).
- [10] *ASHRAE Handbook, Fundamentals Volume*, Chapter 16, ASHRAE, Atlanta, GA, USA (1985).
- [11] Annex to the International Energy Agency Agreement on Heat Pump, Refrigeration and Air-Conditioning Systems, entitled *Thermophysical Properties of Environmentally Acceptable Refrigerants*.
- [12] J. V. Sengers, M. Klein, eds., NBS Special Publication n° 590 (1980).
- [13] A. H. Larsen, *Fluid Phase Equilibria*, **29** (1986) 47.
- [14] D. Zudkevitch, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Dekker, Vol. 14, New York (1982).
- [15] D. Zudkevitch, *Hydroc. Proc.*, **54** (1975) 97.
- [16] C. C. Williams, M. A. Albright, *Hydroc. Proc.*, **55** (1976), 115.
- [17] R. S. Mah, *Comp. Chem. Eng.*, **1** (1977) 183.
- [18] M. J. Assael, C. A. Nieto de Castro, W. A. Wakeham, Proc. of the International Chemical Engineering Conference, CHEMPOR 78, Braga, Portugal (1978).
- [19] "EPA identifies new alternative refrigerants", *ASHRAE J.*, June, **6** (1992).
- [20] *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991*, World Meteorological Organization, 1992.

* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e ICAT - Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia da FCUL