

**“ANÁLISE DE RISCOS ENVOLVENDO REAÇÕES
EXOTÉRMICAS”**

MARIA STELLA AGOSTINI

MARIA STELLA AGOSTINI

**ANÁLISE DE RISCOS ENVOLVENDO REAÇÕES
EXOTÉRMICAS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Magalhães Filho

Guaratinguetá

2006

DADOS CURRICULARES

MARIA STELLA AGOSTINI

NASCIMENTO: 27.06.1960 – Taubaté/São Paulo

FILIAÇÃO: Benedito Carlos Agostini e Maria Agostini

FORMAÇÃO:

- 1983 Graduação em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena
- 1985 Especialização em Gerência e Produção de Usinas Alcooleiras pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena
- 1991 Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, pela Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
- 1993 Especialização em Engenheiro da Qualidade pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena
- 1999 Especialização em Tecnologia de Proteção Ambiental pela FAAP - Fundação Armando Alvares Penteado de São José dos Campos

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL:

- 1985 -1986 Destilarias Itamarati – Barra do Bugres/MT - Chefe de Produção e Controle da Qualidade
- 1986 - Atual BASF S.A - Gerente de Unidade de Segurança e Meio Ambiente

ATIVIDADES ACADÊMICAS:

- 1995 a 2003 Aulas no Curso de Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, módulo "Gerência de Riscos", na Universidade de Taubaté

TRABALHOS VOLUNTÁRIOS:

- 2005 Examinadora do “Prêmio Nacional da Qualidade® 2005” pela FNQ
- 2005 - Atual Diretora do Programa Atuação Responsável® na Fundação Espaço ECO

Aos meus pais.

Às três gerações de Mario Basulto, desde 13 de Setembro de 1918.

AGRADECIMENTOS

À FEG, por esta oportunidade de integração universidade-indústria.

Aos professores, na pessoa do meu orientador, Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri, pela permanente disposição e acessibilidade.

À BASF, na pessoa do Sr. Odilon Ern, Diretor Regional de Segurança e Meio Ambiente, por me apoiar na contínua busca de aprimoramento profissional.

Aos colegas da BASF, da Divisão de Tintas e Vernizes, nas pessoas da Sra. Zrinka B Barrack, Supervisora do Laboratório de Resinas Imobiliárias, e do Sr. Edmilson R. de Andrade, Gerente de Departamento da Fábrica, por me auxiliarem na análise de estudo de caso real, enriquecendo significativamente este trabalho.

Agradecimento especial ao meu querido companheiro, Mario Basulto, pelo rigor, firmeza e apoio em momentos importantes, que tornaram possível este trabalho e esta jornada.

“Não há sorte nem desgraça; o que há é
prudência e imprudência”.

Baltazar Gracian y Morales,
psicólogo espanhol, (1601-1658)

AGOSTINI, M. S. Análise de riscos em processos envolvendo reações exotérmicas. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo.

RESUMO

Uma reação descontrolada pode levar a uma série de efeitos, como o transbordo do conteúdo de um reator e até mesmo à sua ruptura, e é fonte de constante atenção dos profissionais da engenharia que atuam na indústria química. Se materiais inflamáveis participam ou são produtos da reação, a ruptura do vaso pode causar fogo e explosão. As ondas de choque e o “efeito míssil” resultante dessa explosão podem causar sérios danos materiais e às pessoas. Se materiais tóxicos estão envolvidos pode haver a formação de nuvem de gás tóxica. O presente trabalho discorre sobre o mecanismo exotérmico das reações químicas e sobre o sistema de transferência de calor em reatores encamisados como ferramentas de suporte ao gerenciamento de segurança de processos químicos industriais. Salienta, também, a importância do gerenciamento das modificações dos processos e instalações, cuja falta contribui com os acidentes industriais, uma vez que alteram o nível de segurança original de um projeto. A apresentação do estudo de caso de um incidente relacionado com reação química descontrolada permite a aplicação dos conceitos de reações exotérmicas, transferência de calor e segurança de processo no gerenciamento dos riscos e manutenção da segurança das instalações e das pessoas. Conclui-se, então, que é importante o envolvimento dos profissionais das diferentes áreas como: projetos, manutenção, produção, tecnologia de produtos, segurança do trabalho e meio ambiente, na segurança das instalações industriais. Esse inter-relacionamento é uma das formas de assegurar a sustentabilidade empresarial e social por meio da preservação das instalações e da integridade física das pessoas.

PALAVRAS-CHAVE: Segurança de processos químicos, Análise de riscos, Reações descontroladas, Relatório de acidentes, Transferência de calor em reatores

AGOSTINI, M. S. **Risk assessment in runaway processes**. 2006. 117 sheets. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo.

ABSTRACT

A runaway reaction can result in serious effects, since a process-vessel overflow until its rupture. It is a daily concern of the engineers working in chemical industries. If flammable products are present or if they are finished products of the process, the vessel rupture can result in fire and explosion. Installations and people can suffer consequences of the shock wave and missile effect of this explosion. If toxic products are involved, it can cause a toxic gas cloud. This work presents the kinetic parameters of exothermic reactions and heat transfer in process vessel jackets as a tool for process safety management in chemical industries. It mentions also the needs of management of changes, whose absence can contribute to industrial incidents once they can change the original safety level of the projects. The case study, an incident related to a runaway reaction, allows the application of exothermic reaction concepts, as well heat transfer and process safety management. Risk assessment concept and its importance in maintaining the installation and people's safety level are also described. Finally, it is noticed how important is the commitment of experts from different departments, as project, maintenance, production, product technology, occupational safety and environmental protection, to guarantee industrial process safety. This inter-departmental relationship is a way to warrantee business and social sustainability once it maintains the safe facilities and the people's health.

KEY WORDS: Process safety, Risk assessment, Runaway reactions, Accident reporting, Heat transfer in process-vessels.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	3
1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES	4
1.3 ESTRUTURA DOS CAPÍTULOS	5
2. SEGURANÇA DE PROCESSOS INDUSTRIAIS	7
2.1 SEGURANÇA DE PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS	10
2.2 METODOLOGIAS DE ANÁLISE DE RISCOS DE PROCESSOS	14
2.3 PERIGOS POTENCIAIS DECORRENTES DE PROCESSOS ENVOLVENDO REAÇÕES QUÍMICAS	27
2.4 GERENCIAMENTO DE MODIFICAÇÕES	30
3. TEORIA DE REAÇÕES EXOTÉRMICAS	36
3.1 CINÉTICA QUÍMICA	36
3.1 CONTROLE DE REAÇÕES EXOTÉRMICAS	41
4. TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM REATORES ENCAMISADOS	51
4.1 INTRODUÇÃO	51
4.2 DIFERENÇA DE TEMPERATURAS	53
4.3 COEFICIENTES DE CONVECÇÃO	54
4.4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR DURANTE A REAÇÃO	59

5. ESTUDO DE CASO	65	
5.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO	65	
5.2 OCORRÊNCIA	70	
5.3 ANÁLISE DAS CAUSAS	71	
5.4 RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES	80	
6. CONCLUSÕES	83	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86	
APÊNDICES:		
APÊNDICE A	Histórico de acidentes envolvendo substâncias químicas - período 1970 1998	93
APÊNDICE B	Caracterização de risco dos produtos	95
APÊNDICE C	Técnicas de análise de riscos, suas características e aplicações	96
APÊNDICE D	Dados físico-químicos dos produtos do estudo de caso	98
ANEXO A	Fluxograma para o gerenciamento de modificações	100

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Perigos inerentes a uma planta química	10
FIGURA 2.2	Conceitos de segurança de uma instalação industrial	12
FIGURA 2.3	Interdependência das áreas nos estudos de análise de riscos	13
FIGURA 2.4	Cadeia de eventos para reação descontrolada	23
FIGURA 2.5	Barreiras para interrupção da cadeia de eventos	24
FIGURA 2.6	Causas de reação descontrolada na Indústria Química	29
FIGURA 2.7	Acidente de Flixborough : diagrama dos reatores	33
FIGURA 3.1	Exemplo de processo de reação exotérmica	42
FIGURA 3.2	Diagrama da Energia de ativação (E) e energia de reação (ΔH_R)	43
FIGURA 3.3	Diagrama de Semenov	45
FIGURA 3.4	Diagrama de Semenov - efeito da diminuição da vazão do líquido de resfriamento	46
FIGURA 3.5	Diagrama de Semenov - efeito da redução do resfriamento (agitação inadequada, incrustação)	47
FIGURA 3.6	Diagrama de Semenov - efeito da diminuição da concentração dos reagentes	47
FIGURA 3.7	Diagrama de Semenov - efeito do aumento da concentração dos reagentes	48
FIGURA 3.8	Faixa de operação de equilíbrio entre o calor gerado de reação e o calor removido no resfriamento	48
FIGURA 3.9	Diagrama de reação descontrolada	49
FIGURA 4.1	Transferência de calor em reatores encamisados	51
FIGURA 4.2	Detalhe da camisa do reator	57
FIGURA 4.3	Calor transferido e coeficiente global U, em função do tempo	60

FIGURA 4.4	Viscosidade do produto durante a reação	60
FIGURA 4.5	Varição da temperatura de processo	61
FIGURA 4.6	Reator simplificado para balanço térmico	62
FIGURA 4.7	Temperaturas do processo	62
FIGURA 5.1	Reação de polimerização de Acetado de Vinila e Acrilato de Butila	65
FIGURA 5.2	Processo de produção de resina vinil acrílica	66
FIGURA 5.3	Teor de não voláteis e viscosidade durante a reação	69
FIGURA 5.4	Fluxo de calor do processo	77
FIGURA 5.5	Varição de C_p do processo	78
FIGURA 5.6	Evolução do processo	81
FIGURA A.1	Estratificação dos acidentes por ano	94
FIGURA A.2	Estratificação dos acidentes por região	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Gerenciamento de segurança de processo industrial em uma organização	8
TABELA 2.2	Probabilidade dos eventos	17
TABELA 2.3	Classificação dos acidentes quanto à severidade	18
TABELA 2.4	Classificação dos acidentes quanto ao seu impacto ao meio ambiente	19
TABELA 2.5	Caracterização do meio ambiente quanto à capacidade de suporte do meio	19
TABELA 2.6	Matriz para determinação do risco a partir da severidade e da probabilidade dos eventos acidentais	21
TABELA 2.7	Medidas para redução do risco	21
TABELA 3.1	Equações da velocidade segundo a ordem da reação	38
TABELA 3.2	Valores típicos dos parâmetros de Arrhenius	40
TABELA 4.1	Valores ilustrativos do coeficiente global de transferência de calor	59
TABELA 4.2	Temperaturas do processo	63
TABELA 5.1	Dados da instalação (aproximados)	67
TABELA 5.2	Condições do processo	67
TABELA 5.3	APP aplicada à reação descontrolada	74
TABELA 5.4	Dados para determinação do calor teórico de reação	76
TABELA A. 1	Estratificação dos acidentes por ano	93
TABELA A. 2	Estratificação dos acidentes por região	93
TABELA A. 3	Estratificação dos tipos de conseqüências	94
TABELA B.1	Propriedades que caracterizam os riscos dos produtos	95
TABELA C.1	Técnicas de análise de riscos de processos industriais	96
TABELA D.1	Propriedades físico-químicas dos produtos	98

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidades
[A]	Concentração do componente A	moles/m ³
A, B	Componentes (Capítulo 3)	
A	Área de transferência de calor (Capítulo 4)	m ²
a, b, n	Ordem de reação dos componentes A, B e total (Capítulo 3)	
C _i	Concentração do componente i	moles/m ³
C _p	Calor específico	kJ/kg. °C
D	Diâmetro do agitador	m
D _h	Diâmetro hidráulico da camisa	m
D _T	Diâmetro do reator	m
E	Energia de ativação (Capítulo 3)	J/mol
ΔE	Variação de energia interna (Capítulo 4)	KJ
ΔĖ	Calor acumulado no reator (Capítulo 4)	KJ/s
f	Fator de incrustação	m ² .K /W
F _{cp}	Fluxo de carga poluidora	m ³ /s
h	Coefficiente de convecção	W/m ² .K
h _e	Coefficiente de convecção externa	W/m ² .K
h _i	Coefficiente de convecção interna	W/m ² .K
H _{f,p}	Entalpia de formação dos produtos	J/mol
H _{f,r}	Entalpia de formação dos reagentes	J/mol
ΔH _R	Entalpia da reação por mol de produto formado	J/mol
k	Condutividade térmica do reator (Capítulo 4)	W/m.K
k	Constante de reação de Arrhenius (Capítulo 3) ¹	
k ₀	Fator pré-exponencial ou fator de frequência ²	
k _A	Constante de velocidade de reação do componente A ²	

¹ Ver Tabela 3.1

² Tem as mesmas unidades de constante de Arrhenius

Simbolo	Descrição	Unidades
k_p	Condutividade térmica do filme de convecção	W/m.K
\dot{m}	Vazão mássica	kg/s
N	Velocidade do agitador	rph ³
P_r	Número de Prandtl	
Q	Calor total de reação	J
\dot{Q}	Calor transferido	W
\dot{Q}_C	Taxa de resfriamento	W
\dot{Q}_R	Taxa de geração de calor de reação	W
R	Constante dos gases (Capítulo 3)	J/mol. °C
r_A	Taxa de reação relativa ao componente A ²	
r_i	Taxa de reação relativa ao componente i	moles/m ³ .s
Re	Número de Reynolds	
t	tempo	min ou s
t_{ad}	Tempo de indução adiabático	s
$t_{ad,dec}$	Tempo de indução adiabático de decomposição	s
$t_{ad,R}$	Tempo de indução adiabático de reação	s
T	Temperatura	K ou °C
T_R	Temperatura de reação	K ou °C
$T_{Rmáx}$	Temperatura máxima de reação	K ou °C
ΔT	Diferença de temperaturas	K ou °C
$\Delta T_{ad,dec}$	Variação da temperatura no tempo adiabático de decomposição	K ou °C
$\Delta T_{ad,R}$	Variação da temperatura adiabática de reação	K ou °C
U	Coefficiente global de transferência de calor	W/m ² .K
V	Velocidade da água (Capítulo 4)	ft/s
V_R	Volume da mistura reagente	m ³
x	Espessura da parede do reator	m
Z	Altura do produto dentro do reator	m

³ Rotações por hora

Simbolo	Descrição	Unidades
μ	Viscosidade absoluta (ou dinâmica) dos produtos	kg/m.s
μ_p	Viscosidade absoluta (ou dinâmica) na parede	kg/m.s
ρ	Massa específica do produto em reação	kg/m ³

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB	Acrilato de Butila
ABIQUIM	Associação Brasileira das Indústrias Químicas
AIChE	<i>American Institute of Chemical Engineers</i>
APP	Análise Preliminar de Perigo
AV	Acetado de Vinila
D.O.U.	Diário Oficial da União
DMLT	Diferença Média Logarítmica de Temperatura
EPSC	<i>European Process Safety Centre</i>
FMEA	<i>Failure Modes and Effects Analysis</i>
HAZOP	<i>Hazard of Operability Study</i>
ICCA	<i>International Council of Chemical Associations</i>
ICSC	<i>International Chemical Safety Cards</i>
ILO	<i>International Labour Organization</i>
NV	Teor de não voláteis, em % p.p. produto
OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
OIT	Organização Internacional do Trabalho
P	Probabilidade
R	Risco
S	Severidade
SIL	<i>Safety Integrity Level</i>
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>

1 INTRODUÇÃO

A segurança dos processos químicos industriais é um constante desafio da indústria química, posto que a ocorrência dos chamados Acidentes Maiores (SEVESO I, 1982; OIT 174, 1993) leva à destruição de grandes instalações industriais, com danos significativos às pessoas e ao meio ambiente. A literatura traz estudos desses acidentes⁴ (KLETZ, 1998; UNEP, 2005; CETESB, 2003). Esses acidentes colocam em questão a confiabilidade dos processos industriais pela sociedade, em níveis mundiais (ICCA, 2005).

Com a crescente rejeição da sociedade às indústrias químicas, especialmente após o grande acidente de Bhopal, Índia, 1984 (UNEP, 2005), as Associações das Indústrias Químicas (ICCA) se organizaram em torno de um programa de gestão de segurança, saúde e meio ambiente, conhecido internacionalmente como Responsible Care[®]. No Brasil, esse programa, trazido pela ABIQUIM, em 1992, teve seu primeiro foco no gerenciamento de segurança de processo (ABIQUIM, 1994), considerando o objetivo do programa de preservar a imagem da indústria química por meio da minimização dos acidentes maiores.

Uma avaliação dos acidentes envolvendo substâncias perigosas, ocorridos no período de 1970 a 1998 (UNEP, 2005) é apresentada no **Apêndice A**. A pesquisa a esse banco de dados, que envolve substâncias perigosas, reporta 334 acidentes no período e não registra de forma clara a relação de causas-efeito desses acidentes com o tema de reações descontroladas. Também não fica explícito, por exemplo, quantas das 121 explosões poderiam ser decorrentes de reações exotérmicas.

Vieira, Simpson e Ream (1993) relatam as lições aprendidas de uma explosão envolvendo óxido de etileno, na qual o desconhecimento prévio da ação catalítica do óxido de ferro presente no polímero que revestia a coluna de destilação levou a uma reação indesejada, altamente exotérmica, elevando a temperatura do sistema a valores acima da temperatura de autodecomposição do óxido de etileno.

⁴ A terminologia “acidente” utilizada neste trabalho refere-se à definição estabelecida pela OIT, descrita no Capítulo 2.

Wu (2004) analisa as causas da explosão de um processo de produção de diamino difenil éter, na qual foram utilizadas análises calorimétricas para conhecer o comportamento exotérmico do nitrofenato de sódio, produto intermediário do processo, e conhecer os dados termocinéticos da reação. Nesse estudo se verificou que o nitrofenato de sódio, inicialmente conhecido como potencial para liberação de calor a partir de 350 °C, efetivamente já apresentou exotermia a partir de 200 °C e com uma elevação muito rápida da pressão até 0,87 MPa. Esta informação, associada às condições do processo, permitiu conhecer as causas pós-acidente.

Reações exotérmicas podem acontecer também nos produtos estocados em tanques, ou mesmo em contêineres utilizados para transporte de produtos químicos. Wriede (2004) relata uma reação exotérmica ocorrida num carro tanque que transportava resíduo de fundo de coluna de um processo de destilação para ser incinerado. A análise prévia das matérias-primas que entravam no processo fazia parte do controle do processo, o que permitiu rastrear a causa dessa reação descontrolada. Na análise detalhada dos resultados da cromatografia gasosa, originalmente com foco na concentração do material a ser destilado para otimização do processo de destilação, observou-se a existência de sub-produtos na matéria-prima. Estudo subsequente da origem desses sub-produtos levou à descoberta de que a matéria-prima foi mantida estocada por vários dias, a -20 °C, em função da interrupção da produção devido à falta de uma das matérias-primas. Finalmente, observou-se que esse produto não era estável para um tempo muito longo de estocagem, mesmo estocado sob refrigeração. Essa informação só foi conhecida após a ocorrência do acidente.

Na investigação de um acidente envolvendo destilação de mono-nitro tolueno, Sachdev e Todd (2005) observam também a gestão organizacional de produção e processo como forma de contribuição para a geração de condições de reação exotérmica descontrolada. Neste caso, o relato de parada de produção para manutenção anual, com corte do fornecimento de vapor, e os resíduos gerados no fundo da coluna de destilação ao longo de alguns anos, levaram a uma reação descontrolada (*runaway reaction*). Para chegar às causas efetivas desse acidente, é relatado o exaustivo estudo – incluindo uso de análises calorimétricas e bibliografia de

referência - sobre o mecanismo da reação e a ação dos contaminantes na decomposição dos produtos que resultaram na explosão.

A importância que o tema tem na indústria química pode, também, ser observada pelos profissionais que desenvolveram os estudos referidos neste trabalho, que atuavam em grandes corporações, como Monsanto (BOLLIGER, 1982), Rohm & Haas (WU, 1985), Merck (LANDAU; WILLIAMS, 1991), DuPont (SACHEDEV; TODD, 2005) e Union Carbide - atualmente, Grupo Dow - (VIEIRA; SIMPSON; REAM, 1993).

1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

É uma característica intrínseca da indústria química utilizar substâncias perigosas em seus processos que, sob certas condições podem levar a um descontrole, gerando riscos de explosão, fogo e emissões de produtos nocivos ou tóxicos. A maioria das reações químicas envolve transferência de energia que é absorvida ou transferida para a vizinhança.

Em processos exotérmicos nos quais o calor gerado excede o calor que se consegue remover, pode-se verificar a ocorrência de reações exotérmicas descontroladas, conhecidas na literatura como “*runaway reactions*”. Uma vez perdido o controle, a temperatura da reação aumenta rapidamente, permitindo pouco tempo para eventuais manobras ou ações. Segundo o exposto no início deste capítulo, observa-se a forte contribuição dos processos envolvendo reações descontroladas no cenário acidental da indústria química.

Fábricas de produtos químicos devem ser projetadas de tal forma que o calor resultante das reações exotérmicas possa ser removido em condições normais de operação. Na fase de projeto, esses riscos são analisados e considerados. Porém, com o passar do tempo, melhorias ou ampliações são feitas nas instalações industriais. Essas modificações de processos, se não forem bem gerenciadas, podem alterar as condições de segurança inicial dos processos. Estudos indicam que, na avaliação das causas de acidentes industriais, aproximadamente 30% apresentam-se claramente relacionados à falha no gerenciamento de modificações, e cerca de 25% apresentam-se indiretamente

relacionadas à falha do gerenciamento de modificações (MILLER; RODRIGUES, 2002).

O gerenciamento dos riscos de processos industriais, desde a concepção dos projetos, passando por processos de modernização, novas tecnologias, modificações diversas, até o eventual encerramento das atividades, requer constante atenção dos profissionais afins. A falta de metodologia para um adequado gerenciamento de modificações nos sistemas de controle e/ou processos pode causar danos significativos a uma instalação industrial considerando as alterações não planejadas dos projetos originais de engenharia, nos quais conceitos de Termodinâmica, Mecânica dos Fluidos, Cinética Química, dentre outros, foram aplicados.

Por outro lado, observa-se que o tema de Segurança de Processos, quando abordado nos cursos universitários correlatos, é tratado de forma dispersa, não evidenciando sua importância no meio industrial⁵. Hendershot, Louvar e Kubias (1999) apresentam uma proposta curricular para as escolas de Química e Engenharia Química, onde sugerem que conceitos de fogo e explosão, deflagração e detonação, inflamabilidade, toxicologia, reações descontroladas, reatividade química, segurança intrínseca, análise e gerenciamento de riscos sejam tratados de forma a incutir nesses estudantes, futuros profissionais, sua responsabilidade pela segurança das plantas químicas.

1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES

São objetivos deste trabalho:

- a) proporcionar o entendimento das metodologias de análises de riscos aplicadas a processos que envolvem reações exotérmicas;
- b) relacionar os conceitos de engenharia necessários ao controle das reações exotérmicas;
- c) fornecer um estudo de caso prático para compreensão dos conceitos abordados;

⁵ Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM) – **Comissão de Segurança de Processo**. Participação da autora nas reuniões mensais, no período de 1998 a 2004. Registro específico na ata de reunião de 03 de Agosto de 1999. São Paulo.

- d) demonstrar a importância do envolvimento dos profissionais das diferentes áreas (projetos, manutenção, produção, tecnologia de produtos, segurança do trabalho e meio ambiente) na segurança das instalações industriais.

Finalmente, pretende-se que este trabalho possa sensibilizar tanto o meio acadêmico como a indústria acerca da importância das relações e sinergias das diferentes ciências envolvidas no gerenciamento de riscos de processos industriais, contribuindo desta forma para a sustentabilidade empresarial e social por meio da prevenção de acidentes que possam destruir toda uma instalação industrial, tanto na sua estrutura física quanto no capital humano.

1.3 ESTRUTURA DOS CAPÍTULOS

No início deste capítulo apresentou-se um resumo das publicações relacionadas com exotermia de reação, indicando a importância deste tema na garantia da segurança dos processos químicos industriais.

No capítulo 2 é apresentado o conceito de segurança de processos industriais, com foco no gerenciamento dos riscos, com esclarecimento das metodologias de análises de riscos, e no gerenciamento de modificações de processos industriais, ambas ferramentas importantes na prevenção de acidentes decorrentes de reações exotérmicas.

No capítulo 3 é estudada a cinética das reações químicas e o controle de reações exotérmicas, bem como as variáveis dos processos de fabricação que podem resultar nas reações descontroladas. O estudo dos sistemas de resfriamento em reatores, no capítulo 4, deve complementar a compreensão do controle de reações exotérmicas.

Devido às necessidades técnico-operacionais e mercadológicas, alterações nos equipamentos, processos e procedimentos podem acontecer, alterando seu estado original de projeto. No capítulo 5 é estudado um caso de alterações das condições originais de projeto, num processo envolvendo reação de exotérmica, de polimerização, e seu impacto potencial na segurança das instalações, demonstrando a importância do conhecimento dos processos exotérmicos, especialmente nas modificações de processos químicos industriais.

No capítulo 6 é analisada a aplicação dos conceitos vistos nos capítulos 3 e 4 para o caso estudado no capítulo 5. São também apresentadas as considerações finais relativas ao desenvolvimento da presente dissertação e ao uso dos conceitos de Cinética Química, Transferência de Calor e Massa e Mecânica dos Fluidos aplicados à Engenharia de Segurança do Trabalho e no Gerenciamento de Riscos Industriais.

2 SEGURANÇA DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

O principal objetivo das empresas em estabelecer e manter um sistema de gerenciamento de segurança de processos é a prevenção dos Acidentes Maiores, que significa: "uma ocorrência caracterizada pela emissão de produtos, fogo ou explosão, que resulta de um evento não controlado de uma atividade industrial, levando a danos à saúde do homem, danos imediatos ou não às instalações e/ou ao meio ambiente, envolvendo uma ou mais substâncias perigosas" (SEVESO I, 1982; OIT 174, 1993).

Várias referências discorrem sobre sistemas de gerenciamento de segurança de processos e apresentam metodologias de análise de risco que dão suporte a esse gerenciamento (LEES, 1986; AIChE, 1989; AIChE, 1993;). No Brasil, uma referência que vem sendo utilizada pelas empresas locais é a ABIQUIM (1997).

O Sistema de Gerenciamento de Segurança de Processos proposto pela ABIQUIM (1997) apresenta-se organizado em 4 elementos principais, relevantes para a prevenção de grandes acidentes da indústria química:

Liderança gerencial: este elemento estabelece os compromissos de toda a organização com as questões de segurança por meio da definição de papéis e responsabilidades;

Instalações: compreende práticas para assegurar a continuidade das condições das instalações desde o projeto inicial;

Tecnologia: inclui práticas focadas no estudo do projeto para prevenção de acidentes antes da sua instalação e/ou construção;

Recursos humanos: para garantir a segurança da operação devem ser considerados o perfil, habilidades, treinamentos, capacidade e condições de saúde física e mental dos operadores.

A Tabela 2.1 apresenta as principais práticas gerenciais relacionadas aos elementos citados, necessárias à garantia da segurança dos processos industriais e como os diferentes departamentos da organização estão relacionados a essas práticas.

Tabela 2.1 - Gerenciamento de segurança de processo industrial em uma organização (ABIQUIM, 1997)

Gerenciamento de Segurança de Processos		Departamentos da Organização								
		Alta Administração	Pesquisa e Desenvolvimento	Segurança e Meio Ambiente	Compras	Produção	Engenharia e Manutenção	Transporte e Distribuição	Marketing e Vendas	Comunicação
Liderança gerencial	Liderança	X								
	Responsabilidades	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Objetivos e metas	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Instalações	Localização		X	X		X	X	x		X
	Normas e regulamentos		X	X	X	X	X	X	X	
	Revisão de segurança		X	X	X	X	X	X	X	
	Manutenção e inspeção					X	X			
Tecnologia	Gerenciamento de modificações	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Documentação e registros		X	X	X	X	X	X		
	Análise de riscos		X	X	X	X	X	X		
Recursos humanos	Habilidades físicas e mentais	X		X		X		X		X
	Treinamento e capacitação	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Habilidades dos contratados	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tome-se como exemplo a prática gerencial relativa às habilidades físicas e mentais relacionada ao elemento recursos humanos. Nessa prática prevê-se que os funcionários que operam com máquinas ou equipamentos e processos estejam habilitados física e mentalmente para a tarefa. Um operador de painel, que está responsável pelo acompanhamento da pressão e temperatura de um reator deve estar

atento durante o processo, e deve ser garantido que, no caso de alteração dos limites de controle do processo, esse operador tenha agilidade, destreza e consciência da decisão a ser tomada para que a reação volte ao seu estado de controle.

A manutenção das habilidades físicas desse operador é feita através dos exames periódicos de saúde e através de sinais e sintomas em caso de alguma indisposição física. Porém, a habilidade mental depende muito do clima organizacional, da coesão da equipe, da liderança sensível ao comportamento da sua equipe e do companheirismo entre as pessoas para que possa ser notada a distração, preocupação ou estresse que esses operadores possam estar vivendo.

Para o atendimento a essa prática, a Tabela 2.1 prevê que sejam envolvidos(as):

- Alta Administração – por meio de uma política adequada de gestão de pessoas;
- Segurança e Meio Ambiente – por meio de inspeções e avaliações dos riscos operacionais, e treinamentos relativos ao conhecimento das tarefas e dos riscos envolvidos. Ao perceber inabilidades para as tarefas, representantes desse departamento devem orientar às lideranças do setor;
- Produção – os gestores, supervisores imediatos devem entender a importância de observar as pessoas com as quais estão trabalhando, perceber nos seu comportamento atitudes que podem comprometer a segurança dos processos e pessoas e, neste caso, fazer os ajustes organizacionais temporários, necessários até normalização das condições dos operadores. Outrossim, se as condições da área de produção não forem adequadas, pode haver o comprometimento físico dos trabalhadores.
- Transporte e Distribuição – operação de carga ou descarga de produtos, ou sistema de transporte interno são operações que envolvem grandes volumes de produtos químicos. A não condição física ou mental de um operador nessas manobras pode levar a acidentes ou acidentes significativos. Os gestores ou operadores de logística devem estar atentos às condições dos trabalhadores para um trabalho seguro;
- Comunicação – a comunicação, não como um departamento dentro de uma organização, mas como uma ferramenta importante na gestão de pessoas deve

ser utilizada para assegurar que mudanças nos processos, de pessoas, ou da organização sejam feitas de forma segura. A boa comunicação contribui com o estado físico e mental de toda a organização.

Todas as práticas gerenciais apresentadas têm um determinado grau de influência no Sistema de Gerenciamento de Segurança dos Processos Industriais. Porém, no desenvolvimento deste capítulo é dado o foco nas práticas de análise de riscos e gerenciamento de modificações que têm uma relação mais direta com os conceitos de engenharia para controle de reações exotérmicas.

2.1 SEGURANÇA DE PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS

O perigo inerente de uma indústria química pode ser entendido como função dos elementos apresentados na Figura 2.1. O gerenciamento desses elementos, por meio das práticas mencionadas na Tabela 2.1, busca garantir a segurança do processo industrial.

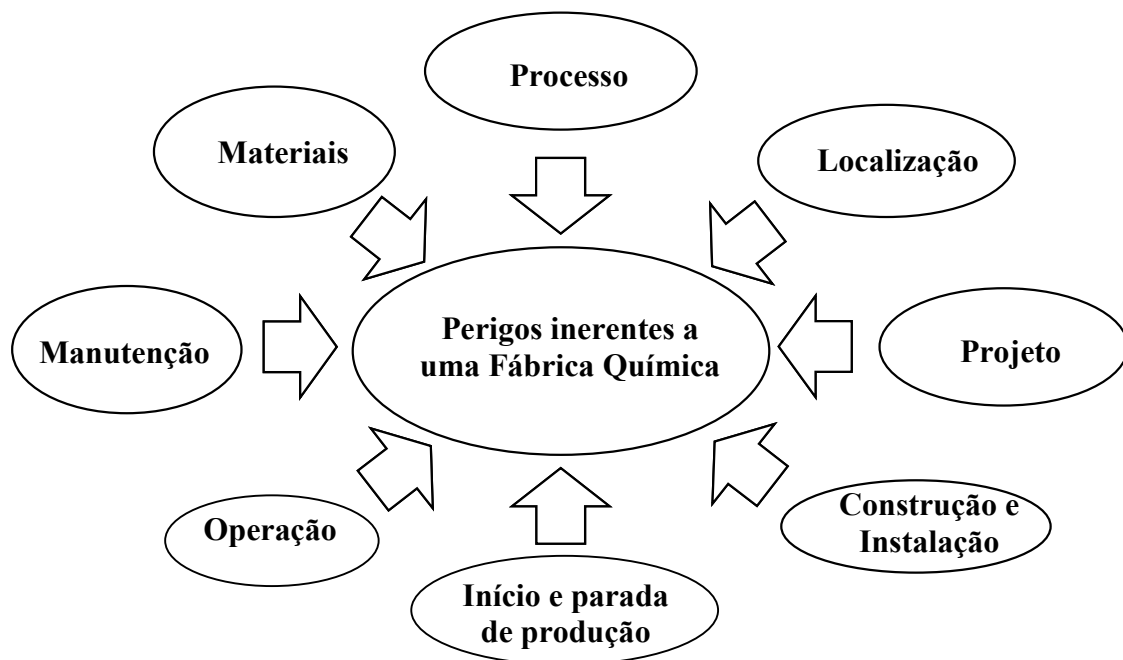


Figura 2.1 – Perigos inerentes a uma planta química (MILLER; KIIHNE, 2004)

Os riscos inerentes às substâncias e às reações, intencionais ou não intencionais, dessas substâncias, são avaliados pelas suas propriedades. Dentre essas propriedades, deve-se considerar as propriedades físico-químicas (peso molecular, densidade), as térmicas (capacidade calorífica, pontos de fusão, ebulição e sublimação, entalpia de formação, curva de pressão de vapor) e de transporte (viscosidade, condutividade térmica, condutividade elétrica), dentre outras. O **Apêndice B** apresenta algumas propriedades das substâncias, relevantes para a segurança de processo envolvendo reações exotérmicas.

Com essas informações pode-se avaliar o comportamento do processo e possíveis desvios de operação, bem como determinar os sistemas de segurança da planta. Três exemplos a seguir ilustram a associação dos perigos intrínsecos às características dos produtos:

- O caso de aquecimento não intencional da matéria-prima, de acordo com a curva de pressão de vapor das substâncias, pode levar a uma sobrepressão no equipamento. Restrições da possibilidade de aquecimento, por exemplo, limitando a pressão de vapor da linha de aquecimento, levam à segurança inerente na planta considerando a possível falha de sobre-aquecimento.
- Em processos de polimerização, um aumento do conteúdo do polímero pode levar a um incremento da viscosidade e, assim, diminuir a taxa de transferência de calor, podendo levar a um processo de reação adiabático no reator, ou seja, com deficiência de resfriamento, e às conseqüências resultantes desse cenário.
- Se algumas matérias-primas são adicionadas no estado sólido em processos de teste em laboratório, deve ser considerado que a reação pode acontecer de forma muito diferente na planta piloto ou em escala industrial se as substâncias forem adicionadas na forma solubilizada. A reação poderá acontecer mais rapidamente, e a liberação de calor pela reação não será consumida na fusão do sólido, como no teste em laboratório e, no caso de processo adiabático, aumentará a temperatura de processo.

A partir do conhecimento das características de riscos das substâncias, as medidas para evitar, minimizar ou controlar os perigos devem ser consideradas. A primeira alternativa, nem sempre factível, é evitar o perigo através da substituição daquela substância com maior potencial de perigo para uma de menor potencial. Outra opção é a minimização da massa reacional, ou seja, reduzindo o conteúdo do produto perigoso no processo ou produção. Ainda, uma avaliação a ser feita é a mudança de parâmetros de processo, como pressão, temperatura, concentração das substâncias e tempo de residência (KLETZ, 1998; BASF, 1997).

Tanto para as medidas acima descritas quanto outras de minimização das conseqüências decorrentes de eventuais acidentes são necessárias medidas de engenharia e organizacionais para serem alcançadas. Necessita-se, também, do conhecimento específico envolvido nesses processos. Podem-se observar, nos estudos dos acidentes relatados no capítulo 1, a especificidade requerida dos conhecimentos de cinética química e a pesquisa envolvida para a caracterização e análise de causas de acidentes decorrentes de reações descontroladas. Verifica-se, inclusive, que muitos dos fatores de influência nesse processo foram descobertos após a ocorrência dos acidentes. A esse conhecimento específico do processo em questão denomina-se conhecimento da tecnologia envolvida. A Figura 2.2 ilustra a interação dos conhecimentos necessários ao Gerenciamento da Segurança dos Processos Industriais.

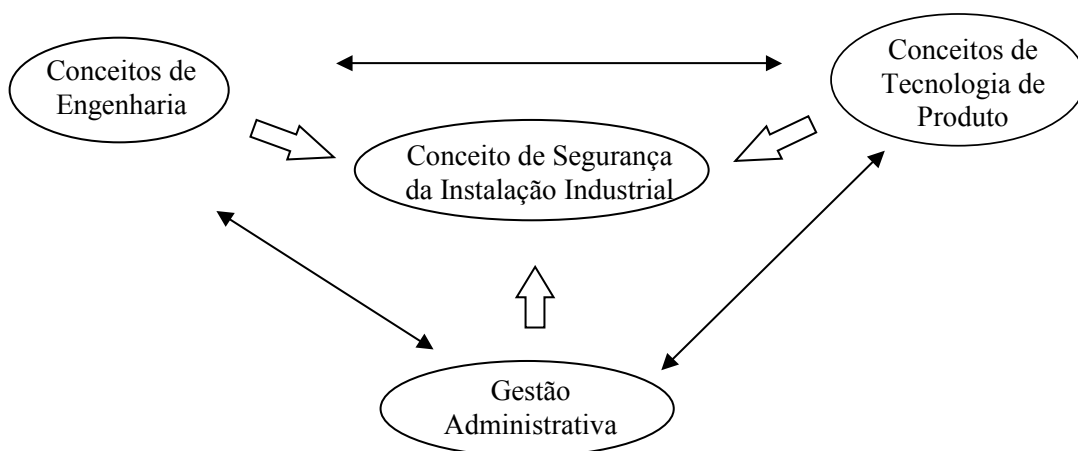


Figura 2.2 – Conceitos de segurança de uma instalação industrial (MILLER; KIIHNE, 2004)

Desta forma, para garantir a Segurança de Processos Industriais, os profissionais da Engenharia de Segurança têm como função buscar a sinergia entre os diversos profissionais, rotineiramente pertencentes a diferentes departamentos de uma organização, para que, juntos estabeleçam as melhores práticas de engenharia na sustentabilidade dos processos.

Na prática, têm-se observado grande importância dos representantes das áreas de engenharia de projetos, engenharia de manutenção, desenvolvimento e tecnologia. Com a Figura 2.3 busca-se ilustrar os departamentos que devem participar dos estudos de análise de riscos dos processos.

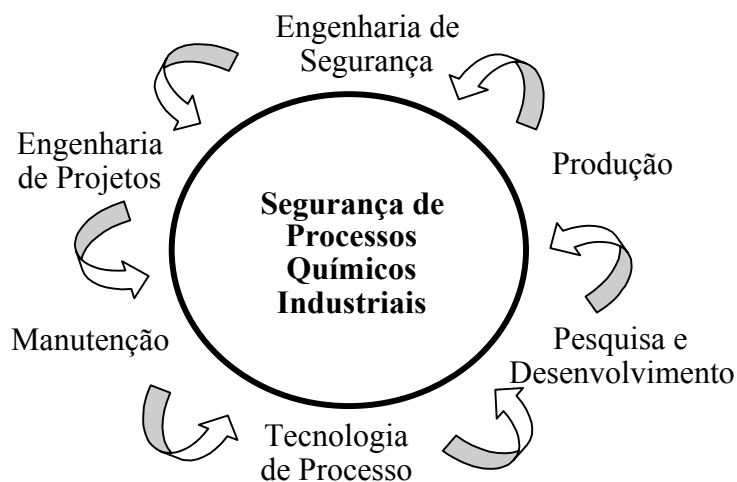


Figura 2.3 – Interdependência das áreas nos estudos de análise de riscos

Para a efetiva participação de todos os envolvidos faz-se necessário o compromisso da Alta Administração por meio da determinação de diretrizes, responsabilidades e objetivos e metas, conforme apresentado na Tabela 2.1. A falta do comprometimento da liderança pode comprometer significativamente o resultado desses estudos.

De forma geral, a equipe é conduzida pelo representante do Departamento de Segurança, posto que essa pessoa deve, de forma independente, fomentar as discussões e participar com sua experiência nos acidentes estudados, conhecidos ou vivenciados. O representante da produção contribui com o conhecimento das instalações e operadores. Devem-se observar as diferenças de culturas e formação dos nas diferentes

regiões ou países, onde as características são próprias e podem responder de forma muito distinta a diferentes cenários. Essas diferenças podem levar a equipe de estudo dos riscos a recomendações de níveis distintos de segurança dos processos.

Os profissionais que representam a Pesquisa e Desenvolvimento, e que conhecem a tecnologia do processo, devem prover o grupo de trabalho dos dados das substâncias e dos processos, base para a confiabilidade do estudo: informações incompletas ou incorretas comprometem todo o resultado do trabalho realizado pela equipe.

Os representantes da Manutenção são uma extensão da equipe de Engenharia, posto que, uma vez concluído o projeto, são os profissionais da manutenção que devem assegurar a confiabilidade e disponibilidade dos equipamentos. Portanto, a participação de representantes da Manutenção contribui tanto pela experiência com os equipamentos de campo quanto pela continuidade dos conceitos de engenharia estabelecidos por ocasião do projeto.

2.2 METODOLOGIAS DE ANÁLISE DE RISCOS DE PROCESSOS

Uma das práticas de segurança de processos industriais é a avaliação de riscos desses processos. Existem diferentes metodologias para a análise qualitativa e quantitativa de riscos (LEES, 1986; AIChE, 1989; EPSC, 2003) dependendo do grau de perigo dos produtos e processos, quantidades manuseadas e do nível de automatização dos processos, para decidir o grau de profundidade que se pretende alcançar no estudo e qual método deve ser aplicado.

A identificação e avaliação dos riscos são fundamentais no desenvolvimento de um projeto e na operação de uma fábrica. A avaliação dos riscos dos processos químicos é parte do sistema de gerenciamento de segurança de processos e comumente utilizada na indústria química. Risco (R) é o produto da probabilidade dos eventos iniciais e a severidade (S) das conseqüências desses eventos. Cada companhia, de acordo com suas experiências, desenvolve suas próprias matrizes para realizar os estudos. A metodologia atual apresenta foco nos perigos ao homem, mas existem metodologias que já abordam a questão ambiental, principalmente decorrente da

crescente preocupação com a preservação ambiental (AGOSTINI; BALESTIERI, 2005).

2.2.1 Análise de riscos

As ferramentas utilizadas nas análises de riscos variam de acordo com a situação e cada uma dessas ferramentas tem sua própria sistemática. A qualidade do resultado dessas análises depende do maior ou menor conhecimento das pessoas que compõem o time que, geralmente, são especialistas nos respectivos temas.

Existem diferentes técnicas (CETESB, 2003; EPSC, 2003; EPSC, 2000; AIChE, 1993; LEES, 1986; De CICCIO; FANTAZZINI, 1979) para identificação e avaliação dos riscos, cuja aplicação varia em função do porte das instalações e processos, do momento da aplicação do estudo, segundo a fase de projeto, de instalações existentes ou no caso de modificações. O **Apêndice C** resume as aplicações das técnicas existentes nas fases dos projetos de novos empreendimentos ou em plantas existentes que melhor se aplicam, não eximindo o uso das mesmas em outros momentos.

A metodologia utilizada neste trabalho é a Análise Preliminar de Perigos – APP, recomendada pela CETESB (2003) para os estudos de análise de riscos e que tem se apresentado como uma metodologia de fácil uso nas organizações. Essa técnica prevê uma análise de sete etapas, avaliadas de forma seqüencial, de 1 a 7, a cada perigo identificado. As sete etapas estão definidas a seguir:

- **Identificação do perigo:** identifica uma situação a partir da característica química ou física dos produtos e processos, que tem potencial para causar dano às pessoas, propriedades ou ao meio ambiente;
- **Análise da causa:** é a pesquisa da razão pela qual determinada situação de perigo pode acontecer. A causa pode ser direta, aquela que acontece imediatamente antes do evento; ou indireta, aquela que favorece a causa direta através de uma cadeia de eventos, resultante da falha no sistema de gerenciamento de segurança. A remoção da seqüência de causas, ou das causas indiretas, leva à prevenção dos acidentes;

- **Análise das conseqüências:** efeitos indesejados decorrentes da materialização do perigo;
- **Estimativa da probabilidade (P):** uma medida de expectativa da frequência (dada em eventos/ano) ou da probabilidade (adimensional, número de ocorrências por número de vezes que a operação é realizada) com que um perigo se materialize a partir de determinada causa de origem, e que leve à conseqüência analisada;
- **Estimativa da severidade (S):** é a expressão do grau de impacto possível sobre as pessoas, o meio ambiente e/ou às instalações, decorrente de um evento acidental;
- **Grau de risco (R):** é a combinação da severidade (S) e da probabilidade (P) dos eventos identificados durante o estudo da APP;
- **Recomendações:** uma vez que o risco é conhecido, deve-se analisar o que é necessário ser feito para minimizá-lo, seja reduzindo a probabilidade do evento ou a severidade das conseqüências, ou mesmo, ambos.

Para a estimativa da probabilidade e severidade de um determinado cenário acidental, existem alguns modelos de matrizes de risco (JONES; KIRCHSTEIGER; BJERKE, 1999; EPSC, 2000; CETESB, 2003), que são ferramentas utilizadas para auxiliar no grau de segurança a ser construído ou modernizado de determinado empreendimento.

2.2.1.1 Estimativa da probabilidade

Uma medida da expectativa da probabilidade ou frequência da ocorrência de um evento pode ser obtida de dados de histórico de acidentes. Jones, Kirchsteiger e Bjerke (1999) estimam a probabilidade dos eventos a partir da frequência dos acidentes. Todas essas metodologias têm como premissas fatores como modo de falhas comum, confiabilidade humana e eventos externos. É possível obter resultados confiáveis e suficientes quando um grupo experiente de pessoas participa do estudo, especialmente

quando instalações e/ou processos existentes são o foco do estudo. As organizações definem seus critérios para realizar seus estudos de análise de riscos⁶.

O critério utilizado neste trabalho é apresentado na Tabela 2.2 (MILLER; KIIHNE, 2004), onde a estimativa de frequência do evento é expressa em número de eventos por ano, seguindo a literatura especializada (AIChE, 1989). A estimativa da frequência dos eventos é obtida considerando o número vezes que a operação acontece no ano multiplicado pelo número de vezes que a equipe estima que possa ocorrer uma falha que leve ao acidente, com base na frequência e nas condições dessas operações.

Tabela 2.2 - Probabilidade dos eventos

Probabilidade	Critérios estimativos
P0	Já aconteceu algumas vezes (uma vez ao ano)
P1	Já aconteceu pelo menos uma vez (uma vez em 10 anos ou 0,1 vezes/ano)
P2	Já quase aconteceu uma vez (uma vez em 100 anos ou 0,01 vezes/ano)
P3	Não pode ser excluída a hipótese, embora nunca tenha acontecido (uma vez em 1000 anos ou 0,001 vezes/ano)
P4	Não é esperado que aconteça (uma vez em 10.000 anos ou 0,0001 vezes/ano)

Para auxiliar na definição da expectativa de probabilidade de eventos envolvendo reações descontroladas⁷ Stoessel (1993) propõe o uso de uma escala baseada no tempo que uma reação leva para atingir a temperatura de reação descontrolada a partir da falha ou interrupção do sistema de resfriamento. Considera que esse seria o tempo para a resposta à emergência e que deveria levar de volta a reação à sua condição de estabilidade. Ele sugere uma classificação de probabilidade em três níveis: baixa, média e alta, sendo baixa para o tempo de indução à reação descontrolada maior que um dia, e alta para o tempo menor que oito horas; a probabilidade média se

⁶ Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) – Comissão de Segurança de Processos, Reuniões no período de 1998 a 2005. São Paulo.

⁷ O conceito de reações descontroladas é apresentado no capítulo 3.

classificaria no intervalo entre oito horas a um dia. Esses tempos refletem apenas uma ordem de grandeza e dependem de fatores como o grau de automação do processo, a habilidade dos operadores, a frequência de falhas no sistema de fornecimento de energias, dentre outros.

2.2.1.2 Classificação de risco segundo a severidade

Instituições governamentais e empresas têm estabelecido metodologias para classificação prévia dos acidentes ou acidentes quanto à severidade das suas conseqüências (CETESB, 2003; EPSC, 2003; JONES; KIRCHSTEIGER; BJERKE, 1999). Para o presente estudo, consideraram-se os critérios de severidade para a saúde apresentados na Tabela 2.3. O critério para avaliação do impacto ao meio ambiente é apresentado nas Tabelas 2.4 e 2.5. Quando do uso das Tabelas 2.3 ou 2.4, a severidade assumida para um determinado cenário acidental deve ser relativa à condição mais crítica e é suficiente que seja satisfeita a condição “ou” nas conseqüências apresentadas.

Tabela 2.3 - Classificação dos acidentes quanto à severidade (JONES; KIRCHSTEIGER; BJERKE, 1999)

Efeitos sobre	Grau de Criticidade do efeito			
	S1 Crítica	S2 Moderada	S3 Média	S4 Baixa
Saúde – interna à propriedade	Uma ou mais fatalidades	Um ou mais pessoas acidentadas (irreversíveis)	Um ou mais acidentes com afastamento	Um ou mais acidentes menores ou com ação irritante à pele
Saúde – externa à propriedade	Uma ou mais fatalidades	Uma ou mais pessoas acidentadas	Transtorno significativo à comunidade	Transtorno menos significativo à comunidade (odor, fumaça)
Danos à propriedade	Grandes danos à propriedade	Pequenos danos à propriedade	Interrupção temporária da produção	Não aplicável

Tabela 2.4 - Classificação dos acidentes quanto ao seu impacto ao meio ambiente (AGOSTINI e BALESTIERI, 2005)

Fluxo de carga poluidora (Fcp)	Intervalo tempo vazamento (t)	Intensidade do impacto (Fcp X t)	Capacidade de suporte do meio	Potencial de dano ao meio ambiente		Severidade	
				baixo	alto	S4	Baixa
Baixo (liberação pequena vazão)	Pequeno (<5min para gases; <30min para líquidos)	Baixa	alta	baixo	S4	Baixa	
				alto	S4	Baixa	
			média	baixo	S4	Baixa	
				alto	S3	Média	
			baixa	baixo	S3	Média	
				alto	S2	Moderada	
	Grande (>5min p/ gases; >30min p/ líquidos)	Média	alta	baixo	S4	Baixa	
				alto	S3	Média	
			média	baixo	S3	Média	
				alto	S2	Moderada	
			baixa	baixo	S2	Moderada	
				alto	S1	Crítica	
Alto (liberação grande vazão)	Pequeno (<5min para gases; <30min para líquidos)	Média	alta	baixo	S4	Baixa	
				alto	S3	Média	
			média	baixo	S3	Média	
				alto	S2	Moderada	
			baixa	baixo	S2	Moderada	
				alto	S1	Crítica	
	Grande (>5min p/ gases; >30min p/ líquidos)	Alta	alta	baixo	S3	Média	
				alto	S2	Moderada	
			média	baixo	S2	Moderada	
				alto	S1	Crítica	
			baixa	baixo	S1	Crítica	
				alto	S1	Crítica	

Tabela 2.5 – Caracterização do meio ambiente quanto à capacidade de suporte do meio (AGOSTINI; BALESTIERI, 2005)

	Caracterização	Água	Ar	Solo
Capacidade Alta	Boa resistência aos contaminantes ou boa capacidade de dispersão; contaminantes do solo ou da água de fácil mitigação.	Rios de alta vazão ou oceanos	Pontos de emissão atmosférica maiores que 100m de altura.	Piso com pavimento
Capacidade Média	Resistência moderada do ambiente aos contaminantes ou moderada capacidade de dispersão.	Rio de vazão moderada	Pontos de emissão atmosférica entre 20 e 100m de altura.	Solo argiloso
Capacidade Baixa	Baixa resistência do meio ambiente aos contaminantes ou baixa capacidade de dispersão.	Águas paradas ou lagos	Pontos de emissão atmosférica menores que 20m de altura.	Solo arenoso

A severidade das conseqüências envolvendo reações exotérmicas⁸ é função da energia liberada da reação e da temperatura que o sistema reacional pode atingir. O aumento da temperatura adiabática pode ser calculado dividindo-se a energia de reação, obtida por meio de análises calorimétricas, pelo calor específico dos reagentes (STOESSEL;1993), segundo a expressão (2.1):

$$\Delta T_{ad,R} = \frac{Q}{C_p \cdot m} \quad (2.1)$$

O $\Delta T_{ad,R}$ permite uma estimativa acerca da dinâmica da reação descontrolada e Stoessel (1993) cita como valor de referência um $\Delta T_{ad,R}$ menor que 100 K para reações de baixa energia e que, portanto, resultaria em aumento de temperatura mais lento durante uma reação descontrolada. A comparação do $\Delta T_{ad,R}$ com a temperatura de ebulição, com a temperatura máxima de reação⁹ e com a temperatura de decomposição dos reagentes auxilia a análise do grau de severidade, no uso da Tabela 2.3, do cenário acidental em estudo, uma vez que permite, em ordem de grandeza, estimar a pressão e radiação do cenário acidental que poderão atingir as pessoas no seu entorno e as instalações, bem como o potencial de formação de nuvens explosiva de vapor que, por sua vez, pode levar a explosões catastróficas, confinadas ou não, segundo a condição local¹⁰.

A avaliação da capacidade do ambiente considera as condições de solo, rugosidade da área (geografia da região, condições climáticas e instalações imobiliárias – fatores que interferem na dispersão atmosférica) e da fonte de água do local onde o empreendimento será instalado. A classificação do potencial de risco dos produtos ao meio ambiente é dada por características de bioacumulação, toxicidade aquática, degradação e efeito à camada de ozônio (OECD, 1998). Dados sobre a classificação de perigo dos produtos estão disponíveis nas referências: ILO (2005) e Nordic Council of Ministers (2005).

⁸ O conceito de reações exotérmicas e energia de reação é apresentado no capítulo 3.

⁹ A temperatura máxima de reação é apresentada na Figura 3.9 do capítulo 3.

¹⁰ A determinação de curvas de pressão, radiação e dispersão de nuvens de vapor são temas de estudo específico de análises de conseqüência e vulnerabilidade, e não serão abordados neste trabalho.

2.2.1.3 Estimativa do risco e nível de segurança das instalações

A estimativa do risco (R) é determinada pela relação da severidade (S) e da probabilidade (P) de um determinado evento acidental (LEES, 1986; De CICCIO; FANTAZZINI, 1979). A Tabela 2.6 é usada para estimar esse risco e a Tabela 2.7 indica o nível de segurança a ser adotado em função da classe de risco encontrada, e que devem ser estabelecidas para a redução desse risco aos níveis de aceitabilidade.

Tabela 2.6- Matriz para determinação do risco a partir da severidade e da probabilidade dos eventos acidentais (MILLER; KIIHNE, 2004)

Probabilidade	Severidade			
	S 1	S 2	S 3	S 4
P 0	A	B	D	E
P 1	A/B	B	E	E
P 2	B	C	E	F
P 3	C	D	F	F
P 4	E	F	F	F

Tabela 2.7- Medidas para redução do risco (MILLER; KIIHNE, 2004)

Classe de risco	Definição	Nível de segurança requerido
A	Risco extremo, totalmente inaceitável.	O processo deve ser preferencialmente mudado; ou dispositivo de proteção (válvulas de segurança, discos de ruptura, entre outros) com supervisão (alarme) para reduzir frequência de acionamento desses dispositivos.
B	Risco muito grande, inaceitável, deve ser minimizado.	Requer dispositivo de proteção categoria SIL AII.
C	Risco grande, deve ser minimizado.	Requer dispositivo de proteção categoria SIL AI.
D	Risco moderado, aceitável, porém medidas organizacionais para redução devem ser estabelecidas.	Requer sistema de alarme e intertravamento de alta qualidade, com testes documentados e medidas organizacionais de controle.
E	Pequeno, aceitável, se possível reduzir.	Requer dispositivo de monitoramento e medidas organizacionais de controle.
F	Risco muito pequeno, aceitável.	Não requer cuidados especiais.

Na Tabela 2.7, a referência ao *Safety Integrity Level* (SIL) está relacionado ao nível de confiabilidade dos equipamentos de instrumentação e controle a ser utilizado para atender a segurança da instalação, e está definido em normas internacionais da área elétrica e de instrumentação (ROEPKE, 2001).

Em geral, a estratégia para a redução dos riscos determinados com vistas à redução da probabilidade e da severidade dos acidentes potenciais, é classificada dentro de uma das seguintes categorias (AIChE, 1993):

- **Sistema de Segurança Inerente ou Intrínseco:** eliminação do perigo pelo uso de materiais ou processo em que não ofereçam risco. Por exemplo, uso da água em substituição a um solvente inflamável.
- **Sistema de Segurança Passivo:** eliminação ou minimização do perigo por meio do desenho das instalações que pode não eliminar totalmente, mas pode reduzir sua frequência ou a sua consequência no caso da materialização do perigo, sem a necessidade de acionar algum dispositivo. Por exemplo, as bacias de contenção de tanques de armazenagem de produtos perigosos, ou ainda, desenho de reatores para suportar pressões muito superiores às de processo.
- **Sistema de Segurança Ativo:** uso de controles, intertravamentos e dispositivos de emergência que atuam na posição de segurança, que detectam desvios potenciais do processo e atuam de forma corretiva. Esses sistemas geralmente estão relacionados à Engenharia de Controle de Processos. Por exemplo: os sistemas de intertravamento do sensor de temperatura de um reator que atua na válvula de vapor da camisa de aquecimento do reator, minimizando ou interrompendo a vazão de vapor no caso de sobre-aquecimento do processo.
- **Sistema de Segurança Organizacional:** uso de procedimentos operacionais ou verificações administrativas, resposta a emergências, e outros sistemas de gestão para prevenir acidentes, ou minimizar os efeitos desses. São conhecidos como sistemas administrativos de controle. Por exemplo: lista de verificação

de válvulas e leituras de instrumentos na área produtiva, procedimentos operacionais de carga e descarga de reatores.

A qualidade final de um estudo de análise de riscos de um determinado processo varia de acordo com as características próprias de cada processo/instalação e da experiência das pessoas que compõem o grupo de trabalho. É muito importante que seja analisada a cadeia de eventos de um determinado cenário acidental para que as medidas de segurança propostas sejam efetivas. A Figura 2.4 mostra um diagrama de uma cadeia de eventos para uma reação em reatores em bateladas.

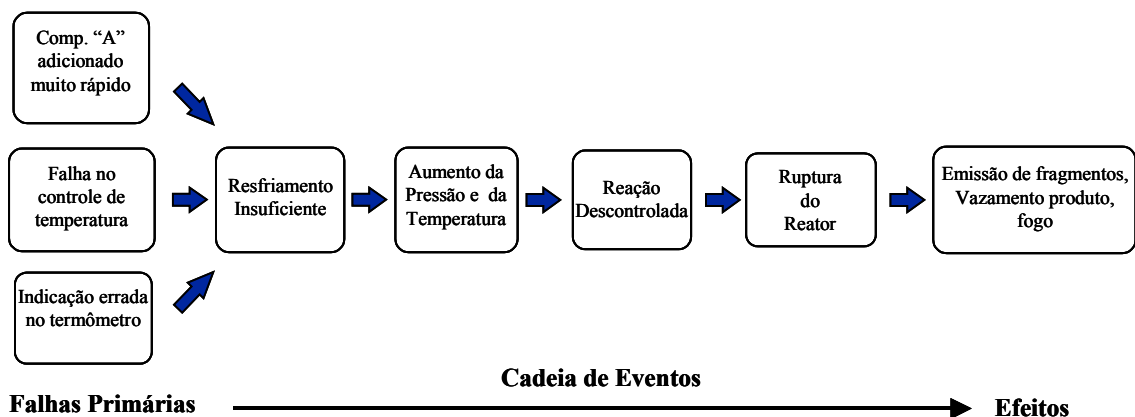


Figura 2.4 – Cadeia de eventos para reação descontrolada (MILLER; KIIHNE, 2004)

A análise da cadeia de eventos é importante para que a equipe possa determinar qual o ponto mais efetivo para a interrupção da cadeia de eventos que poderá levar ao acidente. A Figura 2.5 indica dois pontos de interrupção, as barreiras 1 e 2.

A barreira 1 se caracteriza por um sistema de segurança ativo, como descrito acima, no qual o monitoramento da temperatura e/ou pressão do reator limita o incremento da temperatura por acionamento do dispositivo de controle de alimentação desse reator. A barreira no ponto 2 é um sistema de segurança passivo, que indicaria até onde a pressão de projeto do reator suportaria a reação. Neste caso, outras medidas organizacionais importantes, como manutenção preventiva do reator, são necessárias para garantir que a sobrepressão seja suportada.

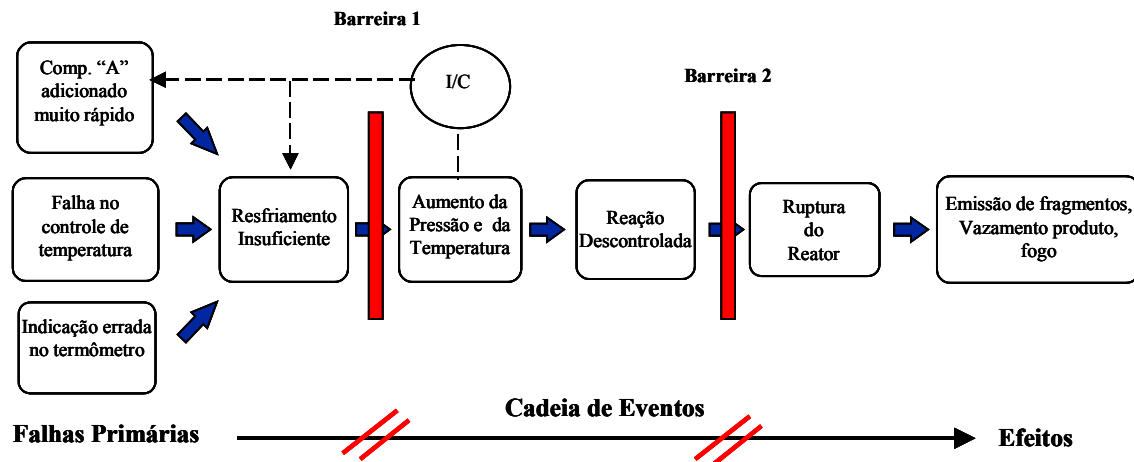


Figura 2.5 – Barreiras para interrupção da cadeia de eventos (MILLER; KIIHNE, 2004)

2.2.2 Exemplo de aplicação da metodologia de APP, para a avaliação de perigos de um processo envolvendo reações químicas

O exemplo de aplicação que se segue é bastante simplificado, visto que no estudo efetivo são necessárias as documentações do processo, os diagramas, desenhos das instalações com as indicações da instrumentação e controle e dados físico-químicos dos produtos. O exemplo ora apresentado tem por objetivo ilustrar o uso da APP.

- **Operação:** reação de polimerização de Monômero de Estireno.
- **Perigo:** aceleração de reação de polimerização fora dos limites de operação.
- **Causa:** falha no sistema de agitação por quebra no eixo do agitador.
- **Conseqüências:** sobrepessão decorrente da polimerização, abertura dos sistemas de alívio de pressão, ruptura do reator e/ou das tubulações anexas ao reator. Neste momento deve-se avaliar se e como o operador notará o descontrole da reação e o tempo e habilidade para ação do operador a fim de evitar os níveis mais graves das conseqüências possíveis para esse evento (efeito dominó). Dependendo das respostas à essas perguntas, diferentes cenários podem ser esperados do evento inicial.

- **Probabilidade do evento:** neste ponto é importante considerar a experiência do grupo de trabalho, o conhecimento da tecnologia de polimerização, os riscos quanto à manutenibilidade dos eixos dos agitadores nos reatores (material, ruptura por fadiga, número de ocorrências conhecidas dentro e fora do processo em questão, fadiga por sobrecarga da massa reacional, garantia das medidas organizacionais quanto à realização das manutenções, entre outros.), os riscos operacionais do processo, confiabilidade humana para operação normal e na emergência, resposta dos sistemas de instrumentação e controle do reator (sensores de rotação, pressão, temperatura, etc.). Essas informações, associadas ao número de ocorrências acidentais semelhantes conhecidas, permitirão ao grupo de trabalho uma estimativa consistente para a ocorrência do evento acidental. Para essa análise, será considerada a expectativa de frequência como sendo nível **P0** – Já aconteceu algumas vezes (Tabela 2.2)
- **Severidade do Evento:**
 - Efeitos à saúde: analisando a Tabela 2.3, o grau de severidade à saúde deve ser definido pelo grupo a partir das condições da operação. Depende da disposição dos equipamentos, da localização dos operadores e pessoal de escritório, do alcance possível de um jato através dos equipamentos de alívio de pressão e das barreiras físicas existentes ou consideradas no projeto da instalação para a proteção das pessoas. Para efeito desta análise, admite-se que a instalação em questão está construída com critérios tais que permitam considerar o grau de severidade como **S2, moderado**, com potencial de danos irreversíveis, mas sem fatalidade.
 - Efeitos ao meio ambiente: para analisar o efeito ao meio ambiente, avalia-se a Tabela 2.4 e admite-se que o produto em questão é Monômero de Estireno:
 - Fcp (Fluxo de carga poluidora) = **alto**, considerando possibilidade de ruptura de tubulação conectadas ao reator que pode sofrer a sobrepressão.

- t (Intervalo de tempo de vazamento) = **grande**, >30min, considerando que a ruptura de uma tubulação ligada ao reator não permitirá ao operador estancar esse vazamento, devendo manter uma distância segura do local pelo risco de explosão (Monômero de Estireno é inflamável).
- Intensidade do impacto = função ($F_{cp} \cdot t$) = Intensidade do impacto, na Tabela 2.4, é **alta**.
- Capacidade de suporte do meio: a partir da tabela 2.5, pode-se definir como **alta**, considerando que os reatores estejam instalados em estruturas metálicas fortes, com piso de concreto e com inclinação para coleta em bacias de contenção.
- Classificação de risco ambiental: buscando na literatura sobre o Monômero de Estireno, temos que o mesmo se classifica como produto nocivo à saúde, inflamável, porém não é classificado como nocivo ao meio ambiente.
- Severidade do evento: **S3** = **média**, de acordo com a combinação final dos itens acima.

É interessante notar que, se o produto em questão fosse Acrilonitrila, classificado como produto nocivo ao meio ambiente (N), a estimativa de risco seria **S2** = **moderada** (mais crítica que a classificação ‘média’) e, neste caso, coincidiria com o nível de severidade estimado para a saúde dos operadores.

- **Estimativa do risco:** verificando na Tabela 2.6 a combinação entre P0 e S2 (para saúde) e P0 e S3 (para o meio ambiente), avalia-se que o risco se caracteriza como:
 - Saúde: risco B = muito grande, risco inaceitável, deve ser minimizado com instalação de instrumentação e controle no nível especificado.
 - Meio ambiente: risco D = moderado, aceitável, que pode ser minimizado com medidas de monitoramento e organizacionais.

- **Recomendações:** o grupo de trabalho deve propor ações para reduzir a probabilidade do evento ou a severidade das conseqüências do mesmo, tomando como orientação a Tabela 2.7.

2.3 PERIGOS POTENCIAIS DECORRENTES DE PROCESSOS ENVOLVENDO REAÇÕES QUÍMICAS

Neste item apresenta-se uma listagem das causas típicas que levam perigo aos processos envolvendo reações químicas. Essas causas foram levantadas de estudos de análise de riscos desenvolvidos pela autora deste trabalho, no período de 1997 a 2004, com a aplicação de técnicas de APP e de HAZOP, e se complementam com dados de alguns autores (EPSC, 2002; BASF, 1997; LAKHA, 2001).

- Liberação indesejada de substâncias corrosivas, tóxicas, inflamáveis devido a:
 - Corrosão das instalações
 - Aumento da temperatura de operação acima dos limites de projeto das instalações
 - Aumento da pressão acima dos limites de projeto das instalações.
- Taxa de produção de calor acima das condições de processo, devido a:
 - Desconhecimento da cinética das reações
 - Alimentação de reagente em excesso ou adição insuficiente do solvente
 - Maior concentração dos componentes
 - Aumento da temperatura de reação
 - Falta ou excesso de inibidores
 - Não consideração/desconhecimento de reações paralelas.
- Acúmulo de reagentes em processos por batelada:
 - Taxa de alimentação inadequada
 - Temperatura do reator muito baixa
 - Iniciadores de reação inativos ou errados
 - Agitação inadequada.

- Acúmulo de produtos intermediários ou subprodutos com alta capacidade de decomposição.
- Projeto errado das instalações/equipamentos induzindo a falso balanço de energia causado por:
 - Taxa de produção de calor em excesso
 - Mudança das condições operacionais sem levar em consideração o projeto original
 - Insuficiente capacidade de resfriamento, área de troca de calor insuficiente ou coeficiente de transferência de calor muito baixo (alta viscosidade, agitação ineficiente).
- Perda do controle das condições de reação causada por:
 - Falha operacional de equipamento
 - Falha no controle
 - Erros na carga do reator (p. ex., seqüência, peso)
 - Fluxo reverso
 - Contaminação do catalisador
 - Perda do resfriamento
 - Falha na agitação, p. ex., com separação de fase e diminuição da taxa de remoção de calor
 - Obstrução da troca de calor (incrustação, viscosidade, etc.)
 - Matéria prima errada ou fora da especificação
 - Aumento do tempo de residência no reator quando o processo é interrompido por falhas administrativas ou de equipamentos.
- Reações secundárias, por exemplo:
 - Decomposição exotérmica dos produtos
 - Formação de misturas de gases no processo.

Uma análise feita por especialistas da área de Segurança de Processos (THOMAS, 2001) indica a taxa de contribuição das causas mais recorrentes de reações descontroladas na indústria química, conforme apresentado na Figura 2.6.

Observa-se nas causas mostradas que muitas vezes, na análise de causa-efeito, a ordem da cadeia de eventos pode ser alterada segundo o cenário que está sendo analisado. Por exemplo, o aumento do calor de reação pode ter tido sua causa anterior relacionada à falha de agitação, que por sua vez, pode ter sido decorrente de uma falha no sistema de manutenção, e assim sucessivamente. Isto não compromete o resultado da análise, mas é importante organizar a informação de forma lógica para a adequada alocação das barreiras de proteção.

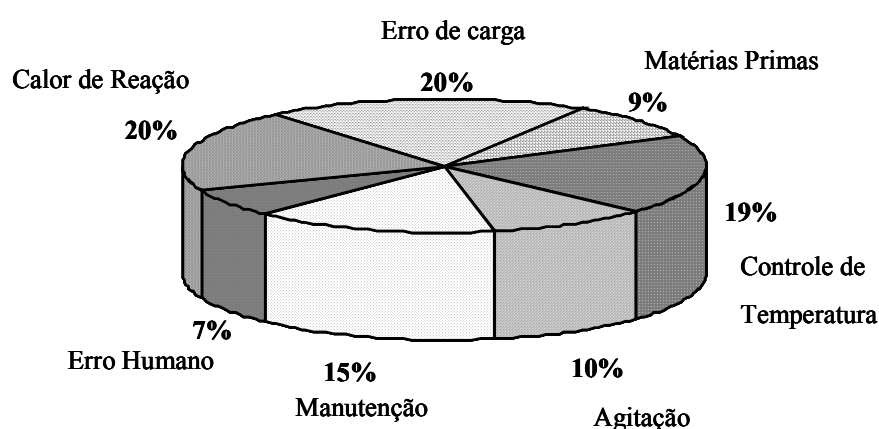


Figura 2.6 – Causas de reação descontrolada na Indústria Química (THOMAS, 2001)

O estudo apresentado por Chen, Duh e Ho (1998) indica que o calor de reação é uma das causas mais frequentes de reações descontroladas, registrando 33 dos 65 acidentes avaliados por eles, correspondendo a 51% dos casos. As demais causas citadas por esses autores relacionam-se a fogo e faíscas, perfazendo 14%, e outras causas não identificadas que correspondem aos 35% restantes. Assumindo-se, da Figura 2.6, que as causas de falta de agitação e falha no controle de temperatura são contribuintes às causas de calor de reação, e somando-se os respectivos percentuais, obtém-se o valor de 49% de causa relacionada ao calor de reação, valor este que se aproxima do estudo realizado por Ho e Duh (1998). Esses autores afirmam, também, que as causas das reações descontroladas estão frequentemente relacionadas às falhas operacionais. Essa afirmativa, embora sem dados que permitam a comparação estatística com Thomas (2001), confirma de forma qualitativa as causas apresentadas na Figura 2.6.

Para uma avaliação de segurança do processo envolvendo reações químicas, algumas informações são requeridas, como o balanço de reação, dados de entalpia e cinética da reação, dados físico-químicos dos reagentes e do produto, dados de processo, entre outras. A falta dessas informações pode comprometer o resultado do estudo. Por outro lado, a manutenção da documentação utilizada e gerada dos estudos também é necessária para o gerenciamento das modificações e da manutenção do estado de segurança das instalações.

2.4 GERENCIAMENTO DE MODIFICAÇÕES

A análise de risco do exemplo apresentado no item anterior é feita de forma preventiva durante as fases de desenvolvimento do projeto de novas instalações. Porém, decorrido algum tempo de produção, podem surgir novos cenários de mercado para o produto em questão, de forma tal que imprimem uma necessidade de otimizar os processos industriais para atender essas tendências de mercado, seja de aumento ou de decréscimo. A pressão do mercado reflete nas fábricas de forma a reduzir custos, otimizar tempos e homens-hora de produção, dentre outros aspectos.

Nesse momento, começam a surgir as modificações de processo, cuja ausência de um gerenciamento sistemático pode comprometer as condições iniciais de segurança estabelecidos por ocasião do desenvolvimento e instalação dos projetos e processos industriais.

As práticas gerenciais estabelecidas pelo sistema de gerenciamento de segurança de processos, parte integrante do Programa Atuação Responsável (ABIQUIM,1997), especifica:

- “CONTROLE DE MODIFICAÇÕES - Gerenciamento de modificações efetuadas nos processos químicos para manter ou aumentar a segurança originalmente estabelecida quando da concepção do projeto da unidade de fabricação”.(Código Segurança de Processo - Prática Gerencial número 13).

- “PLANEJAMENTO E APERFEIÇOAMENTO DE PRODUTOS E PROCESSOS - Estabelecer e manter um sistema que garanta que os aspectos de saúde, segurança e os impactos ao meio ambiente, incluindo o uso de energia e de recursos naturais, sejam considerados nas etapas de Pesquisa e Desenvolvimento, e de aperfeiçoamento de produtos e processos.” (Código de Gerenciamento de Produto - Prática Gerencial número 07).

A legislação também determina os cuidados com o gerenciamento de modificações:

- “... Em cada instalação sujeita a um risco maior, os empregadores deverão criar e manter um sistema documentado de controle de risco (...) com revisão, atualização e modificação (...) a) na eventualidade de modificação que tenha significativa influência no grau de segurança na instalação ou em seus processos, ou nas quantidades de substâncias perigosas presentes.” (Artigo 9o e 11o da Convenção 174 da IOT – Prevenção de Acidentes Industriais Maiores, Recomendação 181, aprovado no Congresso Nacional, D.O.U. de 29/Jun/2001).
- “As instalações industriais estão permanentemente sujeitas a modificações com o objetivo de melhorar a operacionalidade e a segurança, incorporar novas tecnologias e aumentar a eficiência dos processos. Assim, considerando a complexidade dos processos industriais, bem como outras atividades que envolvam a manipulação de substâncias químicas perigosas, é imprescindível ser estabelecido um sistema gerencial apropriado para assegurar que os riscos decorrentes dessas alterações possam ser adequadamente identificados, avaliados e gerenciados previamente à sua implementação.” (CETESB, 2003).

Pelo exposto, verifica-se que os estudos de análise de riscos não são suficientes, e dependem da sistematização do gerenciamento das modificações para a manutenção das condições de segurança originais de processo.

2.4.1 Metodologia para o gerenciamento de modificações

O gerenciamento de modificações é uma metodologia que visa identificar, analisar e documentar toda modificação que vai ser realizada na tecnologia de processo, em equipamentos, nas matérias primas ou nos procedimentos operacionais. A técnica deve ser aplicada previamente à implementação da modificação para evitar a introdução de fontes de risco que possam impactar na saúde das pessoas, no meio ambiente ou na segurança dos processos e tem por objetivo a prevenção de acidentes, promover a avaliação continuada dos riscos e perigos das instalações e processos, avaliar impactos nos processos dos clientes.

A condução desse tipo de estudo é realizada por profissionais envolvidos na modificação e deve ser conduzido por uma pessoa que possa gerenciar as atividades pertinentes à modificação. Um estudo de análise de risco deve ser realizado segundo o tipo de modificação e o gerenciamento deve ser conduzido até sua conclusão, incluindo os registros e revisão da documentação necessária.

O conceito do que caracteriza uma “modificação” deve ser bastante claro aos envolvidos. Por exemplo, a substituição simples de um equipamento com as mesmas características e função não caracteriza uma mudança. Para esse tipo de substituição/atividade, outros procedimentos para gerenciar a segurança dessa operação devem ser aplicados como, por exemplo, as chamadas “permissões de trabalho”, amplamente conhecidas na gestão de processos químicos industriais.

Assim, no sentido mais amplo, uma modificação é a adição, reposição, modificação ou adaptação que não seja uma reposição de um mesmo tipo, sendo que o que caracteriza ser “do mesmo tipo” implica em qualquer reposição ou modificação que satisfaça as especificações do desenho original.

São tipos de modificações encontradas:

- Tecnológica
- Equipamentos
- Processo e procedimento
- Lay-out

- Pessoal
- Organizacional
- Regulamentações ou políticas

Todas as modificações apresentam um grau de interferência na segurança dos processos químicos industriais. A seguir apresentam-se alguns exemplos de acidentes envolvendo modificações.

2.4.2 Exemplos de acidentes envolvendo modificações de processos

Uma das ocorrências mais conhecidas e que foi decorrente de uma modificação foi o ocorrido em Flixborough, na Inglaterra, em 1974 (KLETZ, 1998). Caso típico de modificação temporária, esse fato aconteceu devido à remoção de um reator para manutenção por causa de uma trinca. Esse reator compunha uma seqüência de seis reatores em série, conforme mostrado na Figura 2.7. No lugar do reator se instalou uma tubulação ligando os demais reatores, com uso de tubulação com menor diâmetro que o original, de 711 mm para 508 mm.

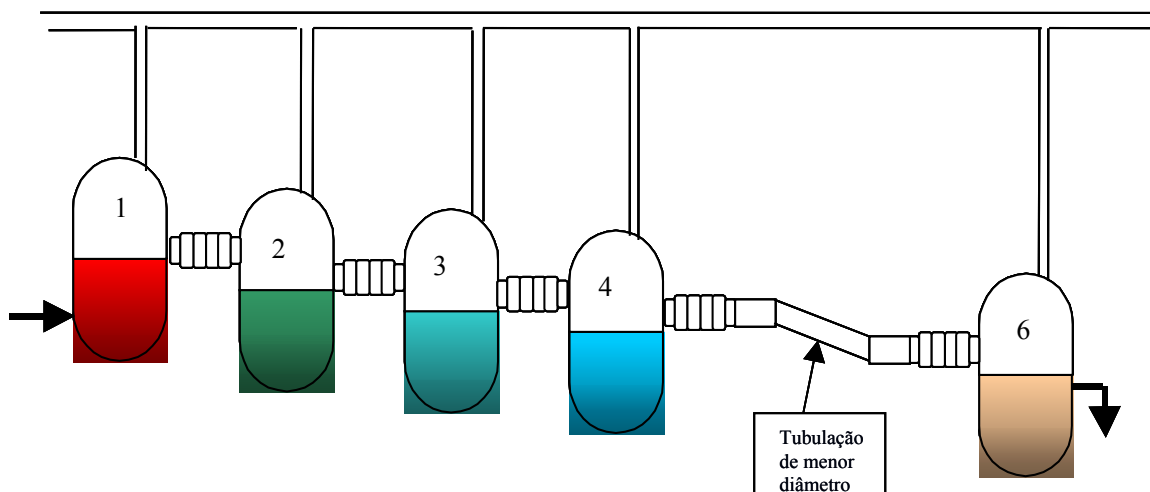


Figura 2.7 – Acidente de Flixborough : diagrama dos reatores (KLETZ, 1998)

Associada a essa modificação, o líquido da camisa de resfriamento dos reatores foi substituído do sistema de salmoura para água que provinha de uma linha de maior pressão. A maior pressão da linha da camisa de resfriamento, associada à fragilidade da tubulação de conexão que substituíra o reator removido, fez com que o sistema entrasse em colapso, provocando o vazamento de 50 toneladas de Ciclo Hexano quente, que explodiu matando operadores e destruindo a fábrica.

Os três acidentes apresentados a seguir foram extraídos de fatos apresentados durante estudos de análises de riscos realizados em diferentes empresas pela autora deste trabalho.

Um desses acidentes (1999), aparentemente de menor relevância considerando não ter ocorrido fatalidades, ilustra a importância do envolvimento de profissionais da área de manutenção no gerenciamento de modificações. Trata-se do rompimento da junta do sistema de aquecimento de um secador rotativo. A modificação pretendia substituir o sistema de controle da linha de aquecimento do secador rotativo com água quente (180 °C e 1,5 MPa), pelo controle manual. Essa modificação se fazia necessária para conseguir atingir a temperatura de secagem (203 °C), visto que o sistema existente não estava permitindo o alcance da temperatura necessária.

Com a modificação observou-se dificuldade no controle manual do sistema, o que ocasionou esforço mecânico maior na instalação, fragilizou as conexões e levou ao rompimento da linha. Com o rompimento da junta do sistema de aquecimento houve projeção violenta de fragmentos da instalação. Estudos posteriores mostraram que a junta instalada não foi a que havia sido especificada no projeto (pressão nominal de projeto = 2,5 MPa; pressão nominal instalada = 1 MPa).

Uma modificação relacionada à mudança de instalação e processo, também ocorrido em 1999, foi o rompimento de uma válvula tipo borboleta na linha de exaustão de gases dos reatores para a coluna de lavagem dos gases. Houve a emissão brusca de vapores de Xilol a aproximadamente 140 °C pelo sistema de lavagem dos gases devido à instalação de mais um reator e conexão ao sistema de lavagem dos gases. A utilização da válvula especificada de projeto, com revestimento interno de Teflon, por válvula de Viton era incompatível com os gases do sistema.

A conjuntura política-econômica do país também pode contribuir com os acidentes se não houver uma sistemática no gerenciamento de modificações. Exemplo ocorrido em 1999 em uma indústria química, a substituição de fornecedor internacional por fornecedor nacional devido à dificuldade nos processos de importação resultou no recebimento de uma matéria prima fora de especificação. Devido a dificuldades no desembaraço de material importado, e para atender a demanda da produção, foi adquirido Cloreto de Alumínio no mercado nacional com grau de umidade superior ao usualmente empregado. O Cloreto de Alumínio reage violentamente com a água, gerando Gás Clorídrico e o grau de umidade do Cloreto de Alumínio do novo fornecedor provocou uma reação violenta na operação de aquecimento e fusão do Cloreto de Sódio com Cloreto de Alumínio. Essa reação violenta no reator de síntese provocou uma violenta projeção de produto através da boca de visita do reator e forte emanação de gás clorídrico, com danos significativos às instalações e processos. Não houve vítimas devido ao fato de, por acaso, não haver operador próximo à área no momento da projeção dos produtos.

Os quatro casos citados poderiam ter sido evitados se houvesse, na oportunidade das suas ocorrências, uma metodologia para avaliar as modificações solicitadas. Deve-se considerar que no caso Flixborough havia metodologia, mas a mesma não era feita com a criticidade e credibilidade necessária para uma real validade da ferramenta. Ou seja, o fato de existir a metodologia não implica na sua eficácia. Treinamento e conscientização dos profissionais envolvidos é muito importante para o gerenciamento de modificações.

Outrossim, as especificidades das causas desses acidentes devem ser observadas. O conhecimento das tecnologias envolvidas nos processos, nas características físico-químicas dos produtos, reforça o fato de que, assim como os estudos de análises de riscos, o gerenciamento das modificações será eficaz se envolver os profissionais das diferentes especialidades nessa análise.

O **Anexo A** apresenta um fluxograma do processo de gerenciamento de modificações. Exemplos de formulários que podem ser utilizados na condução dos estudos de modificações de processos podem ser obtidos na literatura (ABIQUIM, 1997).

3 TEORIA DE REAÇÕES EXOTÉRMICAS

As reações químicas podem gerar ou absorver calor. Quando o calor, como uma forma de energia em trânsito, é absorvido pelo meio reacional, a reação química é chamada endotérmica. Se o calor é liberado, então a reação é exotérmica. As reações exotérmicas apresentam riscos devido ao fato de que a taxa da produção de calor da reação química pode diferir consideravelmente da taxa de remoção do calor. O calor gerado na reação aumenta exponencialmente com a temperatura. Em contraste, a taxa de resfriamento do reator é aproximadamente proporcional à diferença de temperatura entre a mistura reacional e o meio refrigerante. Assim, a taxa de remoção aumenta apenas de forma linear com o aumento da temperatura do reator se outras condições forem mantidas constantes.

Este capítulo trata de conceitos relativos a reações exotérmicas, com um estudo preliminar sobre cinética química, calor de reação e a inter-relação desses dois conceitos, uma vez que o calor gerado nas reações exotérmicas implica no aumento da temperatura da reação, influenciando diretamente na velocidade das reações químicas.

3.1 CINÉTICA QUÍMICA

O domínio da Química que se ocupa da velocidade e do mecanismo das reações denomina-se Cinética Química. A velocidade de uma reação, definida como a variação da quantidade de um determinado componente que está sendo convertido ou produzido, numa reação química, por unidade de tempo, é denominada taxa de reação, r_i (FOGLER, 2002; LEVENSPIEL, 2000; PERRY; CHILTON, 1973).

Para um reator de volume constante, pode-se utilizar a Equação (3.1):

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (3.1)$$

na qual C_i é a concentração do componente i em relação ao volume do reator, em número de moles de i por unidade de volume e t é o tempo. O sinal negativo (-) indica consumo do componente i .

Para a Equação (3.2), a moles do componente **A**, b moles do componente **B**, gerando c moles do componente **C** e d moles do componente **D**:



a velocidade de consumo do componente A, $-r_A$, depende da temperatura e da composição e pode ser escrita como um produto da constante de velocidade de reação, k_A , e da função das concentrações das várias espécies envolvidas na reação. A equação (3.3) representa a lei da cinética ou **lei de velocidade de reação** (FOGLER, 2002). As letras entre colchetes representam as concentrações dos componentes A e B e k_A é função da temperatura T dos reagentes

$$-r_A = k_A(T) \cdot f([A],[B],...) \quad (3.3)$$

3.1.1 Influência da concentração na velocidade da reação

A dependência da velocidade de reação do componente A, $-r_A$, com as concentrações dos demais reagentes presentes é determinada experimentalmente (FOGLER, 2002). A uma determinada temperatura (T), o número de colisões é proporcional à concentração dos reagentes na mistura, e a taxa de consumo dada pela expressão (3.3) pode ser escrita, de forma simplificada, segundo a expressão (3.4):

$$-r_A = k_A [A]^a [B]^b \quad (3.4)$$

Os expoentes a e b , que podem ser números inteiros ou fracionários, determinados experimentalmente, representam a ordem de reação relativa aos componentes A e B, respectivamente. A ordem global da reação, n , é dada por $n = a + b$. Assim:

- Velocidade = $k_A[A]^0 = k$ - tem-se uma reação total de ordem zero em relação ao componente A, o que significa dizer que a velocidade da reação não é afetada pela concentração do componente A;
- Velocidade = $k_A [A]$ – é uma reação de 1^a. ordem em A, que significa dizer que se a concentração com componente A no meio reacional for dobrada, a reação irá ocorrer duas vezes mais rápido; se triplicarmos, a velocidade triplica, e assim sucessivamente;
- Velocidade = $k_A [A]^2$ – é uma reação de 2^a. ordem em A, que significa que se dobrarmos a concentração do componente A, a velocidade da reação vai quadruplicar;
- Velocidade = $k_A [A] [B]^2$ – é uma reação de terceira ordem total, de primeira ordem em relação ao componente A, e de segunda em relação a B. Aplicam-se os mesmos conceitos escritos anteriormente.

Considerando uma reação envolvendo apenas um reagente, tal como $A \rightarrow \text{Produtos}$, as leis da velocidade correspondentes a reações de ordem zero, um, dois e três, são apresentadas na Tabela 3.1. Observa-se que as unidades de velocidade específica, k , variam de acordo com a ordem da reação.

Tabela 3.1 – Equações da velocidade segundo a ordem da reação

Ordem da reação	Velocidade da reação	Unidades da constante de reação, k
Zero	$-r_a = k_A$	$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$
Primeira	$-r_A = k_A[A]$	s^{-1}
Segunda	$-r_A = k_A[A]^2$	$\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
Terceira	$-r_A = k_A[A]^3$	$\left(\text{m}^3/\text{mol}\right)^2 \cdot \text{s}$

Por exemplo, na reação $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, a lei cinética é determinada por $-r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. Esta reação é denominada reação de segunda ordem em relação

ao Óxido Nítrico, de primeira ordem em relação ao Oxigênio e globalmente de terceira ordem. Ao se determinar a velocidade de reação, verifica-se que a mesma depende do quadrado da concentração de NO e da concentração de O₂, pois este processo é trimolecular ao depender dos choques das três moléculas.

Ao se determinar experimentalmente a constante de velocidade de reação e a ordem da reação, também de forma experimental, pode-se, então, escrever a equação que define a cinética de determinada reação e, a partir dela, estabelecer o mecanismo de reação que corresponda a essa equação (KLEIN, 2005).

Não é objeto deste estudo o aprofundamento em mecanismos das reações, mas compreender a influência que a concentração dos reagentes tem nos processos químicos industriais. Levenspiel (2000) apresenta gráficos com o comportamento da concentração com o tempo para reações de diferentes ordens, para reatores em batelada ou semi-batelada e reatores de processos contínuos.

3.1.2 Influência da temperatura na velocidade da reação

O coeficiente de reação **k** depende da temperatura. Essa dependência está demonstrada pela **equação de Arrhenius**, através da expressão (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002):

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (3.5)$$

sendo:

k_0 = fator pré-exponencial ou fator de frequência, tem as mesmas unidades de k ;

E = energia de ativação;

R = constante dos gases = 8,314 J/(mol x K) = 1,987 cal/(mol x K);

T = temperatura absoluta.

O fator de frequência, k_0 , é calculado a partir da teoria das colisões da cinética química, baseado na frequência das colisões (número de unidades por tempo). A energia de ativação, E , é considerada a energia mínima que as moléculas reagentes

devem possuir antes que a reação possa ocorrer. Da teoria cinética dos gases, o fator $e^{-E/RT}$ fornece a fração das colisões entre as moléculas que juntas possuem esta energia mínima E . A energia de ativação também é considerada um parâmetro empírico que correlaciona a velocidade da reação específica com a temperatura. Levenspiel (2000) traz estudo sobre a teoria cinética para compreensão detalhada desses fatores.

Alguns valores de referência de energia de ativação, fatores de frequência e velocidade específica de reação são apresentados em literaturas específicas. A Tabela 3.2 apresenta alguns valores de referência (PERRY, 1973).

A formulação matemática da dependência da taxa de reação com os parâmetros de temperatura e concentração, conhecidos como “modelagem cinética de reação” é bastante complexa. Fogler (2002) apresenta algoritmos computacionais para simulação dessas modelagens.

Tabela 3.2 – Valores típicos dos parâmetros de Arrhenius

Sistema de reação		Energia de Ativação (kcal/g.mol)	Energia de Ativação (kJ/g.mol)	Fator de frequência (s ⁻¹)
1ª. ordem				
Decomposição gasosa	Peróxido de etila	31,5	131,88	5,1 x 10 ¹⁴
	1-Buteno	63,0	263,77	5,0 x 10 ¹²
	Tolueno	77,7	325,31	2,0 x 10 ¹³
2ª. ordem				ml/mol.s
Reação gasosa entre moléculas estáveis	Butadieno + Acroleína	19,7	82,48	1,5 x 10 ⁹
	1,3-Butadieno	25,3	105,93	4,7 x 10 ¹⁰
	Etileno + H ₂	43,2	180,87	4,0 x 10 ¹³
2ª. ordem				ml/mol.s
Reação gasosa envolvendo átomos ou radicais	H + HBr	1,2	5,02	-
	CH ₃ + C ₂ H ₆	10,4	43,54	-

São consideradas afirmativas decorrentes da avaliação da influência da temperatura e da concentração na cinética química, a saber:

- Para haver reação é necessário que as moléculas reagentes colidam entre si e que a energia das moléculas ao colidirem sejam iguais ou superiores à energia de ativação.

- Quanto menor for a energia de ativação de uma reação, maior será sua velocidade.
- Uma elevação da temperatura aumenta a velocidade de uma reação porque aumenta o número de moléculas dos reagentes com energia superior à energia de ativação.
- A velocidade da reação depende exponencialmente da temperatura. Em função da faixa de temperatura de operação e da energia de ativação dos reagentes, essa velocidade pode dobrar com o aumento de 10 graus ($^{\circ}\text{C}$ ou K). Alguns autores (KLEIN,2005; FOGLER,2002; ZURICH, 2000; MILLER, 2002) sugerem a aplicação dessa regra, apesar de limitada, na análises de riscos de processos químicos industriais por sua praticidade.

3.2 CONTROLE DE REAÇÕES EXOTÉRMICAS

3.2.1 Calor de reação

A diferença entre a cinética química e a termodinâmica química está em que a velocidade de uma reação química depende do mecanismo da reação, enquanto a quantidade de calor liberada ou absorvida por uma reação química depende apenas da natureza dos reagentes e dos produtos formados, isto é, independe do mecanismo de como os reagentes se transformam em produtos (KLEIN, 2005).

A entalpia de reação é definida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes quando ocorre uma reação completa a uma dada temperatura e pressão (LEVENSPIEL, 2000). As entalpias de formação dos reagentes e produtos representam a energia necessária para formar as substâncias dos reagentes e produtos a partir de um estado de referência, para o qual se atribui entalpia de formação nula. Este estado de referência corresponde ao estado em que a substância contém seus átomos no estado mais comum encontrado na natureza (CARVALHO; McQUAY, 2001).

O calor liberado ou absorvido durante uma reação à temperatura T depende da natureza do sistema reacional, da quantidade de material reagente, da temperatura e da pressão do sistema reacional. Pela lei da conservação de energia, a Primeira Lei da

Termodinâmica (VAN WYLEN, 2003; LEVENSPIEL, 2002), esse calor de reação pode ser calculado a partir dos dados termoquímicos conhecidos e tabelados da entalpia de formação dos produtos ou dos materiais reagentes.

Para a reação: $aA \rightarrow bB + cC$, define-se o calor de reação à temperatura T como o calor transferido do ambiente ao sistema reacional, quando a moles de A reagem para produzir b moles de B e c moles de C , com o sistema medido à mesma temperatura e pressão antes e depois da reação. Se $\Delta H_R > 0$, significa que a entalpia dos produtos é maior que a dos reagentes, ou seja, acrescentou-se energia ao sistema. Da mesma forma, se $\Delta H_R < 0$, significa que o sistema liberou energia ao meio. Portanto:

$\Delta H_R > 0$, denomina-se reação endotérmica;

$\Delta H_R < 0$, denomina-se reação exotérmica.

Van Wylen, Sonntag e Borgnakke (2003) apresentam um exemplo desse processo aplicado à reação de combustão, conforme mostrado na Figura 3.1. Considerando o processo ideal, com os reagentes e o produto nas condições de referência a 25 °C e 0,1 MPa, se a transferência de calor para o meio fosse precisamente medida, seria igual a -393.522 kJ/kmol de CO₂ formado.

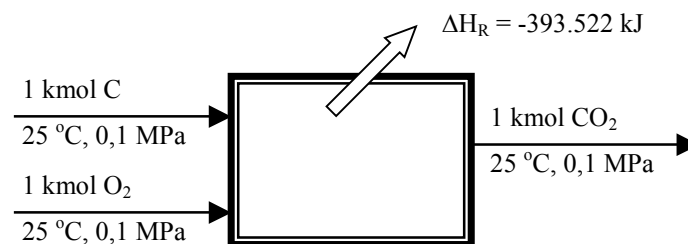


Figura 3.1 – Exemplo de processo de reação exotérmica

A Figura 3.2 apresenta um diagrama que relaciona a energia de ativação e calor de reação e representa o conceito das reações exotérmicas (BABOR; AZNÁREZ, 1977; CARVALHO; McQUAY, 2001;). Esse diagrama indica que a entalpia dos

reagentes é maior que a entalpia dos produtos e, portanto a reação química é exotérmica, isto é, ocorre com liberação de calor.

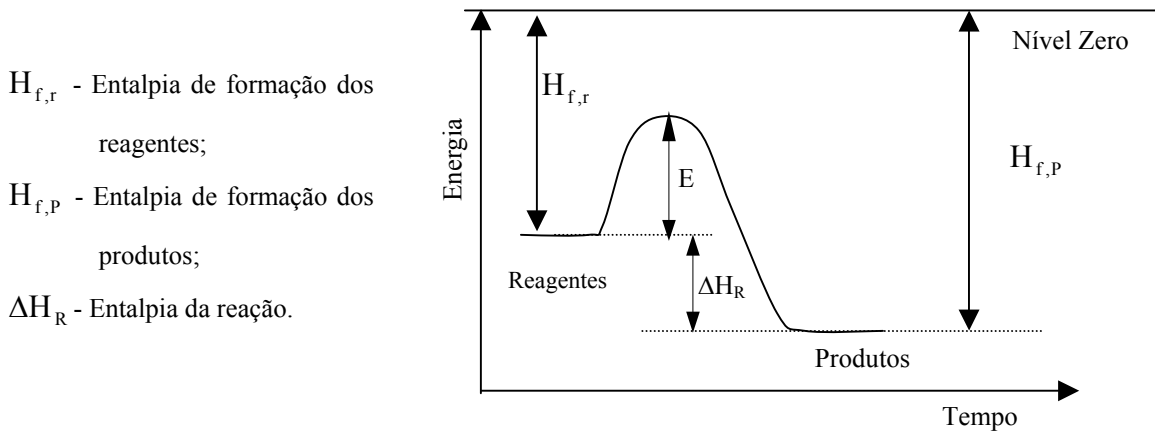


Figura 3.2 – Diagrama da energia de ativação (E) e energia de reação (ΔH_R)

3.2.2 Taxa de reação e energia gerada

A taxa de geração de calor, \dot{Q}_R , é o produto da taxa de reação, r_A , (dada pela equação (3.4)) pela entalpia dessa reação, ΔH_R , e é expressa pela equação (SMITH, 1984; SMITH, 1982; STOESSEL, 1993; BASF, 1997):

$$\dot{Q}_R = \frac{dQ_R}{dt} = k[A]^a[B]^b \Delta H_R V_R \quad (3.6)$$

na qual:

- \dot{Q}_R é a taxa de geração de calor;
- k é a constante de reação em função da temperatura, definido pela equação (3.5), e cuja unidade varia conforme a ordem da reação (Tabela 3.1);
- $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos componentes **A** e **B**;
- a e b são números adimensionais e representam a ordem de reação relativas aos componentes **A** e **B**, respectivamente;
- V_R , o volume da mistura reagente.

A equação (3.6) é a base para os estudos dos parâmetros cinéticos das reações químicas, e é utilizada em conjunto com determinações experimentais de calor gerado nas reações. Essa determinação da energia gerada pelos produtos é feita através de análises calorimétricas (LANDAU; WILLIAMS, 1991; WU, 1985; MILLER; KIIHNE, 2002) e são realizadas em laboratórios especializados. As grandes organizações industriais têm desenvolvido estudos específicos a fim de obter dados que permitam a gestão segura dos seus processos. A BASF, em sua sede em Ludwigshafen, na Alemanha, utiliza seu laboratório e metodologia para determinação do tempo de reação e os efeitos relativos a elevação da temperatura e pressão – tanto para novos processos, como para estudos investigativos de acidentes (BASF, 1992). Wu (2004) e Vieira, Simpson e Ream (1993) reportam o uso de calorímetros para avaliar a exotermia das reações que ocasionaram os acidentes por eles estudados.

Estudos da cinética química das reações de polimerização, foco do estudo de caso apresentado no capítulo 5, apresentam modelagens bastante específicas aos monômeros que participam dessa reação, à cadeia polimérica que se pretende obter, iniciadores que participam da reação, processo de produção utilizado, entre outros. Araújo e Giudici (2003) discorrem sobre as reações envolvidas no estudo de cinética de reações de polimerização e as considerações assumidas nesse tipo de estudo. Sayer, Palma e Giudici (2002) modelam sistema de polimerização em processo contínuo e avaliam a cinética nesse novo processo. Observa-se nesses estudos a especificidade dessas modelagens. Este trabalho não tem por objetivo o detalhamento do estudo da cinética da reação de polimerização. Faz-se uso das informações disponíveis para o processo em questão, apresentados no capítulo 5. Os conceitos vistos neste capítulo são importantes para a compreensão do tema quando da aplicação desses conceitos nos estudos de análise de riscos.

3.2.3 Controle da energia de reação

A taxa de geração de calor está descrita na equação (3.6). O aumento da geração do calor é exponencial e está estabelecido pelo fator k , dado pela equação de Arrhenius, em função da temperatura, como verificado na equação (3.5).

Em contrapartida, a taxa de resfriamento do reator, \dot{Q}_C , depende da área de transferência, A , da diferença da temperatura entre o conteúdo do reator e do agente refrigerante, ΔT , e do coeficiente de transferência de calor, U , apresentando um comportamento linear, descrito pela equação (3.7):

$$\dot{Q}_C = U \cdot A \cdot \Delta T \quad (3.7)$$

A Figura 3.3, conhecida como Diagrama de Semenov (STOESSEL, 1993; SMITH, 1982 e 1984; O'BRIAN et al., 1982) esquematiza a taxa de resfriamento, \dot{Q}_C , e a taxa de calor de reação, \dot{Q}_R , segundo a temperatura da reação, T . O sistema atinge o estado de equilíbrio quando a taxa de resfriamento e a taxa de geração de calor da reação são iguais, correspondentes aos pontos A e B do diagrama.

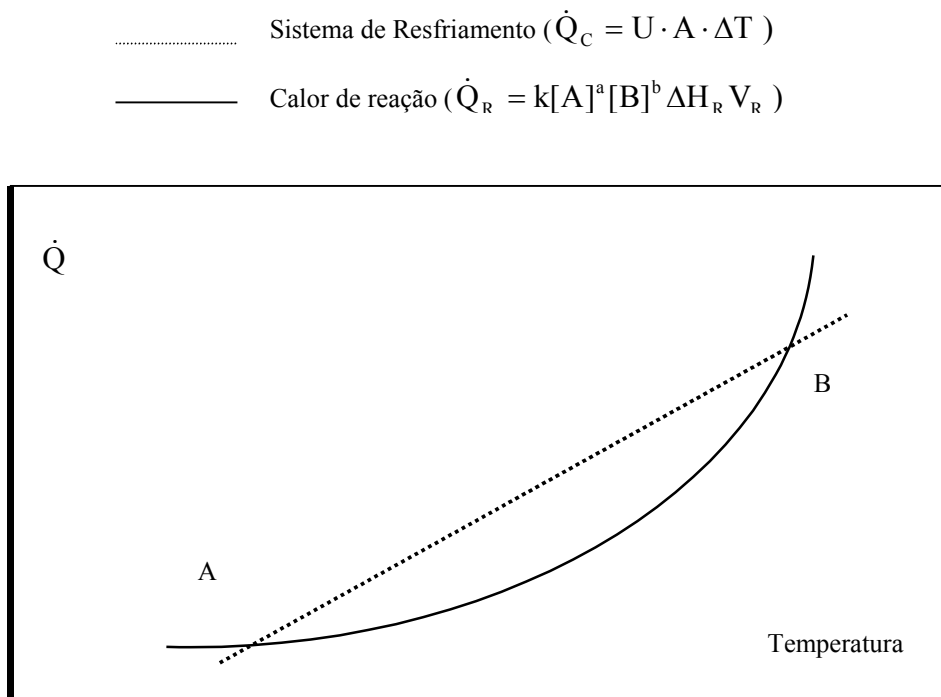


Figura 3.3 – Diagrama de Semenov

O controle do processo se inicia no ponto A. Se o sistema se desvia da temperatura programada em direção a temperaturas maiores, a taxa de resfriamento é maior que a taxa de produção de calor da reação. O sistema, então, retorna ao ponto A. O ponto B, ao contrário, é um ponto instável. A partir dele, a taxa de resfriamento é menor que a taxa de produção de calor da reação. Nesse ponto, a temperatura aumenta rapidamente, permitindo pouco tempo para eventuais manobras ou ações de controle.

Com base no diagrama de Semenov pode-se analisar o comportamento dos processos exotérmicos em função de algumas variações dos processos. As Figuras 3.4 a 3.7 ilustram o comportamento das reações em função de algumas interferências (SMITH, 1982, 1984; MILLER; KIIHNE, 1004).

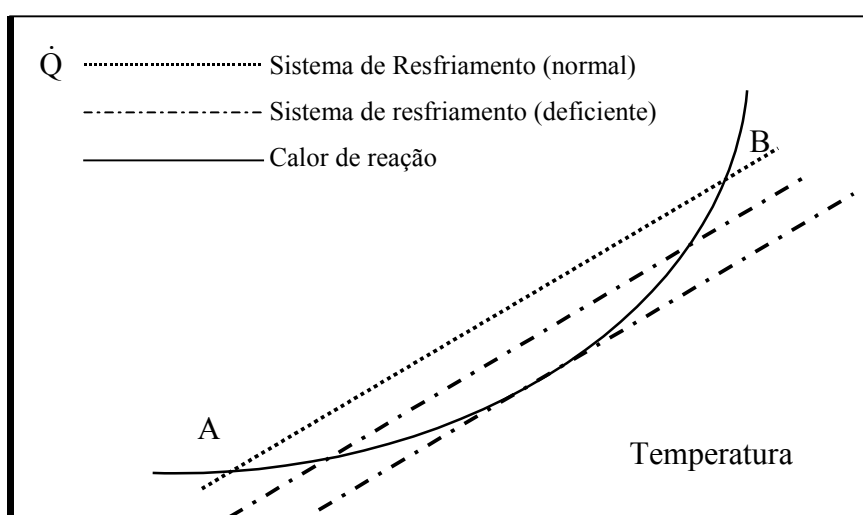


Figura 3.4 – Diagrama de Semenov – efeito da diminuição da vazão do líquido de resfriamento

A Figura 3.6 é uma forma alternativa proposta para o caso do ponto B ser atingido durante o processo, como uma redução rápida de controle da reação descontrolada, diminuindo a vazão de alimentação do reagente, num caso de processo contínuo ou semicontínuo, ou por diluição no caso de processo em batelada. A Figura 3.7 indica que, a uma mesma temperatura de reação, se a concentração do reagente for aumentada, tem-se maior massa para reagir e maior calor gerado.

Geralmente, os reatores industriais são operados na temperatura na qual a reação é rápida, entre os pontos A e B (STOESSEL, 1993). O controle do ponto de operação

se faz por meio de um conjunto de medidas, a partir das características físico-químicas dos produtos e das condições do processo. Esses controles estão relacionados, principalmente, ao sistema de resfriamento do reator, ao sistema de agitação e à concentração dos reagentes em processos semibatelada ou contínuos. O nível de instrumentação e controle utilizado deve ser adequado ao risco do processo.

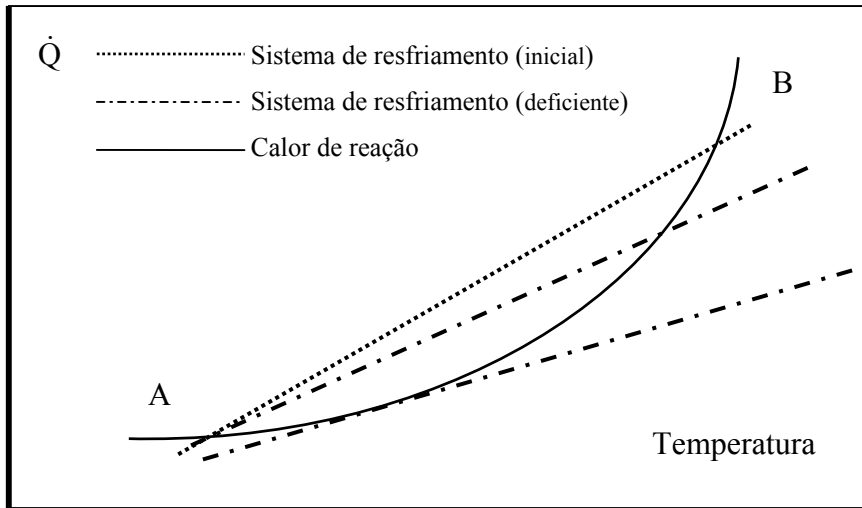


Figura 3.5 – Diagrama de Semenov – efeito da redução da remoção de calor (agitação inadequada, incrustação)

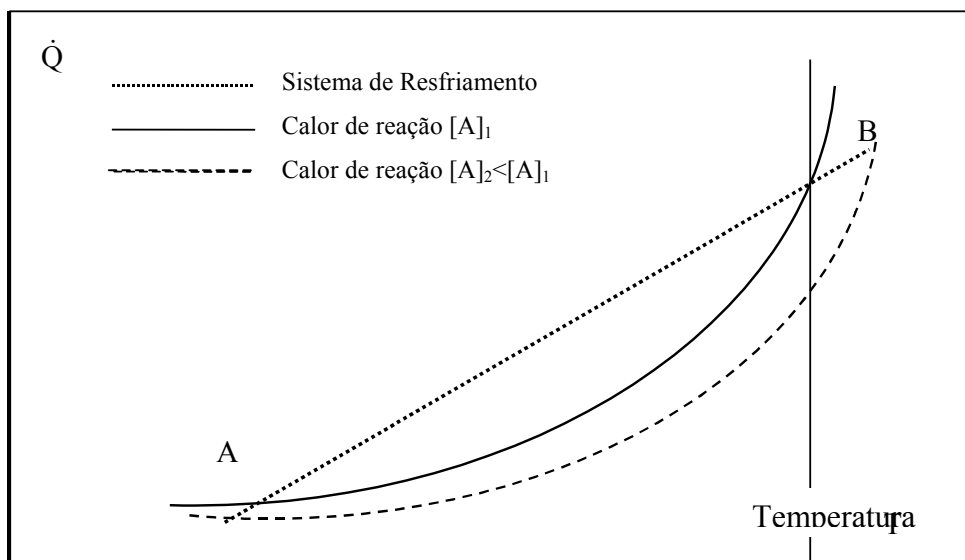


Figura 3.6 – Diagrama de Semenov – efeito da diminuição da concentração dos reagentes

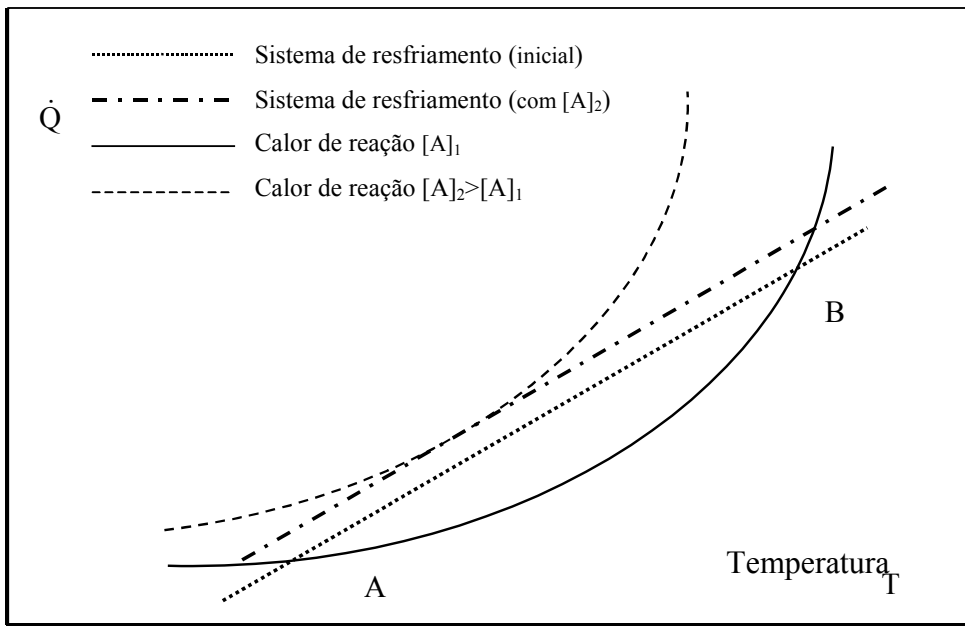


Figura 3.7 – Diagrama de Semenov – efeito do aumento da concentração dos reagentes

Smith (1984) apresenta um estudo no qual estabelece os critérios de estabilidade de operação de um processo. Na Figura 3.8, a linha de calor removido apresenta três pontos em comum com a curva de geração de calor.

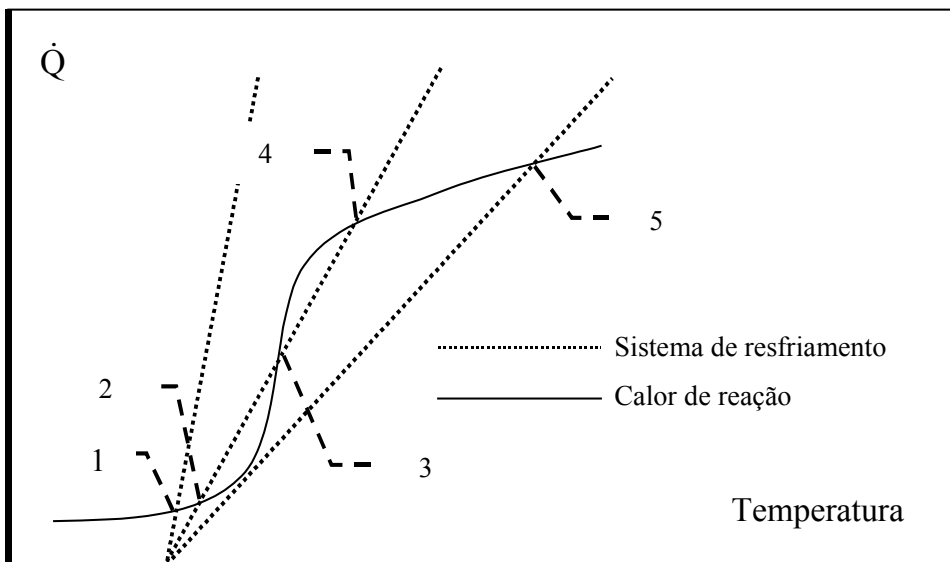


Figura 3.8 – Faixa de operação de equilíbrio entre o calor gerado de reação e o calor removido no resfriamento (SMITH, 1984)

Qualquer dos 5 pontos representa uma possibilidade de equilíbrio. Os pontos 1 e 2 significam que o reator irá operar a baixa temperatura, calor de reação e conversão. Os pontos 4 e 5 indicam o oposto. O ponto 3 corresponde a uma situação de equilíbrio intermediário recomendável de operação, que oscilará entre os pontos 4 e 2.

3.2.4 Evolução de uma reação descontrolada

A Figura 3.9 (STOESSEL, 1993) apresenta um diagrama da evolução da temperatura com o tempo em uma reação exotérmica, evoluindo para a área de instabilidade no diagrama Semenov. A mistura reacional é aquecida da temperatura inicial para a temperatura necessária para que a reação aconteça. Essa temperatura é, então, mantida através do sistema de resfriamento.

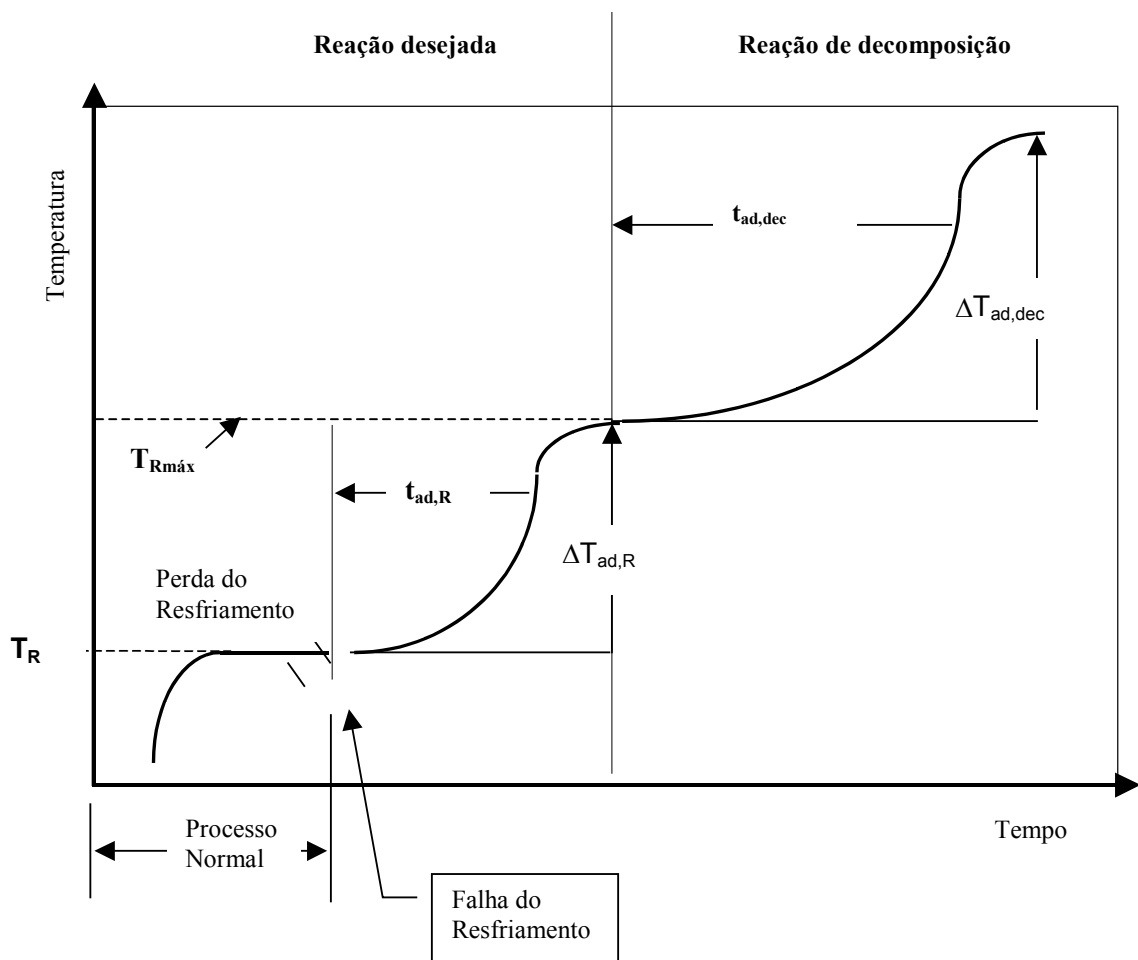


Figura 3.9 – Diagrama de reação descontrolada (STOESSEL, 1993)

Quando o balanço de calor é interrompido, por exemplo, por falha do sistema de resfriamento, o calor da mistura reacional aumenta até atingir a temperatura máxima de reação ($T_{Rm\acute{a}x}$), que é limitada pelo consumo dos reagentes existentes no meio reacional. Se os produtos resultantes da reação são termicamente instáveis e a temperatura for maior que a temperatura de decomposição desses produtos, a reação segue até atingir a condição de reação descontrolada.

O tempo que o processo leva entre a perda do resfriamento até atingir a $T_{Rm\acute{a}x}$ e a conseqüente reação descontrolada, é chamado de tempo de indução adiabático de reação ($t_{ad,R}$) que é o tempo de taxa de conversão de todo o reagente ainda não reagido. Esse tempo diminui exponencialmente com o aumento da $T_{Rm\acute{a}x}$ que, por sua vez é determinada pela concentração dos reagentes. A decomposição dos reagentes apresenta o mesmo comportamento adiabático da reação descontrolada, ou seja, o tempo de decomposição diminui exponencialmente com o aumento da temperatura de decomposição adiabática, dificultando quaisquer ações de remediação para trazer o processo sob condições de controle. Por esta razão, além da temperatura do processo, a alimentação dos reagentes em reatores por batelada também deve ser rigorosamente controlada.

Pelo exposto neste capítulo, evidencia-se que o conhecimento da cinética das reações químicas, associado aos conceitos de transferência de calor e massa e o conhecimento dos processos de controle de produção e processo, forma a base para a engenharia de segurança dos processos químico industriais.

4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM REATORES ENCAMISADOS

4.1 INTRODUÇÃO

A transferência de calor em reatores acontece principalmente por convecção e condução, sendo que, em reações exotérmicas, o sentido do fluxo de calor ocorre de dentro para fora, ou seja, dos produtos da reação para o fluido refrigerante na camisa do reator (Figura 4.1).

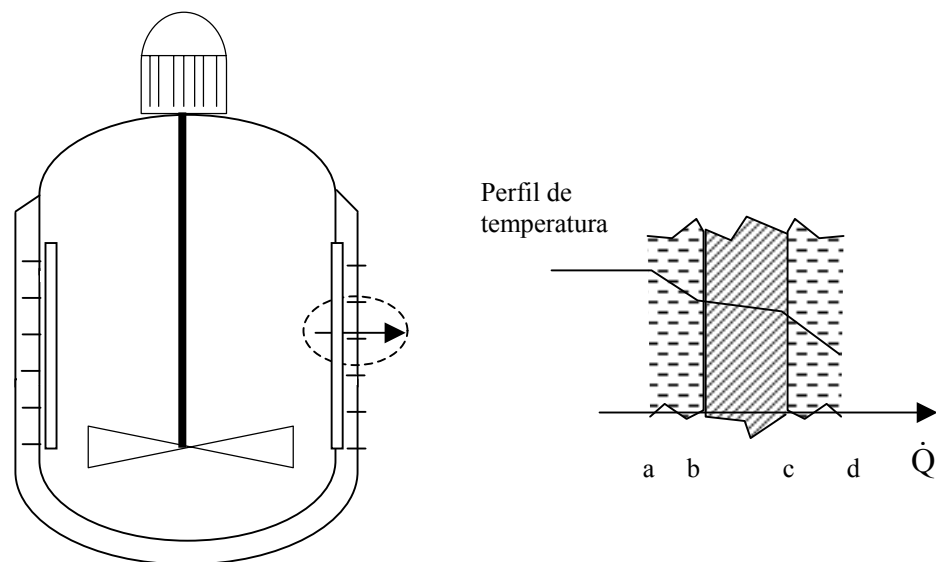


Figura 4.1 – Transferência de calor em reatores encamisados

Na Figura 4.1 a transferência de calor por convecção entre o produto em reação e a parede do reator é representada pelos pontos **a** e **b**, que limitam o filme através do qual acontece a convecção. Para fins de análise, esta convecção será denominada convecção interna. Entre os pontos **b** e **c** a transferência de calor se faz por condução através da parede do reator. Finalmente, entre os pontos **c** e **d**, acontece a transferência

de calor por convecção, entre a parede do reator e o fluido de resfriamento¹¹. Para fins desta análise, esta convecção será denominada convecção externa. Durante a utilização do reator podem-se formar incrustações na parede interna (lado reação) e/ou externa (lado camisa) do reator. Essas incrustações acrescentam resistência à transferência de calor, resistência que é avaliada por meio do fator de incrustação (fouling factor). No projeto original deve ser estimado o valor deste fator para um determinado tempo de uso, e durante a utilização do equipamento realizar controles e/ou limpezas periódicas das incrustações. Também deve ser avaliado se, ao mudar a formulação no reator, o crescimento das incrustações pode ser mais rápido do que quando utilizada a formulação original. No lado da camisa também é importante o controle das incrustações, por exemplo, da qualidade da água.

A literatura sobre transferência de calor envolve uma parte teórica e uma prática, na qual as equações teóricas são verificadas e adaptadas para casos específicos, como é o caso bastante estudado de trocadores de calor convencionais, nas quais são efetuadas correções para diferentes arranjos de tubos. Da mesma forma, as equações para determinar os coeficientes de convecção são principalmente empíricas (INCROPERA; DEWITT, 2002; HOLMAN, 1983).

Para o caso específico de reatores encamisados com agitação são utilizados nesta dissertação estudos realizados por Bolliger (1982) e Bondy e Lippa (1983). Estes autores formulam o processo de transferência de calor de forma objetiva e prática, suficiente para o fim proposto, que é mostrar o efeito das variações de operação em relação a um projeto original.

Bondy e Lippa (1983) indicam o coeficiente global de transferência de calor U calculado por meio da equação (4.1):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + f_i + \frac{x}{k} + f_e + \frac{1}{h_e} \quad (4.1)$$

¹¹ Em determinadas ocasiões, o fluido na camisa do reator é utilizado para aquecer os reagentes e possibilitar o início da reação, e posteriormente para resfriar e controlar a reação, trocando o fluido. É comum a utilização de vapor no primeiro caso e água no segundo.

Os subíndices **i** e **e** referem-se à parede interna e externa do reator, **f** é o fator de incrustação e **h** o coeficiente de convecção. A espessura e condutividade térmica da parede do reator estão indicadas por **x** e **k**, respectivamente.

O calor transferido é calculado por meio da expressão:

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \Delta T \quad (4.2)$$

É conveniente observar que nesta formulação não se está considerando o calor transmitido da camisa para o ambiente, sendo que, neste trabalho, assume-se que a parede externa da camisa é isolada¹².

4.2 DIFERENÇA DE TEMPERATURAS

Em relação à diferença de temperaturas ΔT devem ser esclarecidos alguns aspectos:

1.- A diferença de temperaturas refere-se a diferença entre os pontos **a** e **d** da Figura 4.1

2.- A temperatura do ponto **a** pode ser considerada uniforme em toda a superfície de troca de calor, assim como na região central do reator, havendo variação de temperatura apenas no filme de produtos próximos à parede interna (região **a-b**)

3.- A mesma consideração não pode ser feita para o fluido refrigerante, uma vez que este experimenta um aumento de temperatura entre a entrada e saída do reator¹³. Bondy e Lippa (1983) indicam que para este caso deve ser utilizada a diferença média logarítmica de temperaturas (DMLT), definida pela equação (4.3).

$$DMLT = \frac{(T_a - T_{d \text{ entrada}}) - (T_a - T_{d \text{ saída}})}{\ln \left(\frac{T_a - T_{d \text{ entrada}}}{T_a - T_{d \text{ saída}}} \right)} \quad (4.3)$$

¹² Por motivos de segurança normalmente existe isolamento.

¹³ O mesmo não acontece no caso de aquecimento por condensação de vapor de água, por exemplo.

A equação (4.3) é aplicável quando a temperatura dos produtos em reação é constante, o que é aceitável quando a reação está sob controle, mantida numa temperatura T_a . No início da reação a temperatura aumenta até o valor desejado T_a . Não é objetivo deste trabalho analisar a fase de aquecimento, embora desvios na taxa de aquecimento também possam levar a perdas do produto ou deficiências na qualidade do produto final.

Caso a temperatura aumente acima de um valor de T_a aceitável, a quantidade de calor retirado através do fluido da camisa deve aumentar num valor determinado por essa nova temperatura, até voltar ao valor T_a de projeto. Aceita-se, então, para fins deste trabalho, que embora as temperaturas dos produtos em reação possam variar com o tempo, desconsiderando-se a fase de aquecimento, a temperatura do reator pode ser considerada constante para os fins práticos. Caso haja um aumento, os cálculos são feitos para esta nova temperatura e verifica-se se o meio refrigerante e a agitação são suficientes para retirar o calor excedente. A velocidade de resposta do sistema de controle definirá a temperatura que os reagentes conseguirão atingir. Ou seja, caso a reação venha a “disparar”, a temperatura começará a aumentar de acordo com a velocidade de reação, e quanto mais o sistema de controle demorar em reagir, maior será a temperatura da reação. Portanto, aumentará o calor que necessita ser removido para diminuir a temperatura a valores aceitáveis.

A conclusão é que a equação (4.3) poderia ser utilizada neste trabalho, com a possibilidade de que, no caso de pequenas diferenças de temperatura entre a entrada e saída do refrigerante, se utilizasse uma diferença de temperaturas simples no lugar da logarítmica. Para avaliar a influência do uso de uma ou outra forma de cálculo, o calor transferido, no estudo de caso, foi determinado utilizando-se a média de temperatura simples e a DMLT (expressão (4.3)) e apresentou uma variação de 1 a 5 %.

4.3 COEFICIENTES DE CONVECÇÃO

O cálculo dos coeficientes de convecção, h , é complexo devido, especialmente, à necessidade de estimar velocidades que dependem da forma do agitador, da velocidade do misturador, e da superfície interna do reator, que pode possuir, entre outros

dispositivos, chicanas ou serpentinas internas; assim também, a camisa do reator pode apresentar chicanas em espiral, por exemplo.

4.3.1 Coeficiente de convecção interna

Bondy e Lippa (1983) sugerem para um reator com chicanas internas e agitador com palhetas planas, que o coeficiente de convecção interna, h_i , seja calculado com:

$$\frac{h_i D_T}{k_p} = 0,85 \cdot R_e^{0,66} P_r^{0,33} \cdot \left(\frac{Z}{D_T}\right)^{-0,56} \cdot \left(\frac{D}{D_T}\right)^{0,13} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0,14} \quad (4.4)$$

sendo k_p a condutividade térmica do filme de convecção, Z a altura do produto dentro do reator de diâmetro D_T . O diâmetro do agitador D também é utilizado no cálculo do número de Reynolds R_e . Existe um fator de correção devido ao fato da viscosidade absoluta (ou dinâmica) na parede μ_p ser diferente da viscosidade absoluta μ dos produtos em reação no centro do reator. O número de Reynolds R_e é calculado com a equação (4.5).

$$R_e = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \quad (4.5)$$

Nesta equação, N é a velocidade do agitador em revoluções por hora e ρ , a massa específica do produto em reação.

Para o caso específico de palhetas inclinadas em 45 graus e chicanas internas a equação proposta é dada pela equação (4.6).

$$\frac{h_i D_T}{k_p} = 0,54 \cdot R_e^{0,67} P_r^{0,25} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0,14} \quad (4.6)$$

Neste trabalho será aplicada a equação (4.6), uma vez que nesta equação o

agitador promove uma mistura eficiente, não sendo considerados os fatores geométricos da equação (4.4). A equação (4.4) é aqui indicada apenas como ilustração.

O número de Reynolds R_e é calculado com a equação (4.5) e o número de Prandtl P_r é calculado com a equação (4.7):

$$P_r = \frac{C_p \cdot \mu}{k_p} \quad (4.7)$$

na qual C_p é o calor específico dos produtos em reação.

As propriedades utilizadas nas equações são as do produto na temperatura do meio reacional e não na temperatura do filme. Esta, por sua vez, é determinada pela média entre a temperatura do meio reacional e a temperatura da parede do reator. As correções necessárias estão incluídas no fator de correção de viscosidade. No caso de aquecimento, este fator é menor do que a unidade e no caso de resfriamento, maior do que a unidade porque a viscosidade de um líquido diminui com a temperatura.

As equações indicadas nesta seção encontram-se em unidades inglesas na referência mencionada (a viscosidade é em lb/pé.hora, o que explica porque N é em revoluções por hora), porém, ao se utilizar unidades compatíveis, no sistema SI podem ser utilizadas as mesmas equações. Por exemplo, N , no sistema métrico, deve ser expresso em revoluções por segundo, e não por minuto, como é de costume. O coeficiente h_i é expresso em $J/s.m^2.^{\circ}C$; C_p em $J/kg.^{\circ}C$ e μ em $N.s/m^2$ ou em $kg/m.s$.

Deve ser considerado que a obtenção das propriedades do produto em reação pode ser dificultada por vários motivos, principalmente pela diversidade de reações possíveis e pela variação das propriedades durante uma determinada reação. Não acontece o mesmo no lado da camisa porque geralmente o fluido refrigerante é água.

Para o reator tratado nesta dissertação, com agitador tipo palhetas inclinadas (*propeller*) e camisa provida de chicanas em espiral, o cálculo da convecção interna foi feito a partir da equação (4.4). Foram encontradas algumas dificuldades na sua aplicação, que são discutidas no capítulo 5.

4.3.2 Coeficiente de convecção externa

Bolliger (1982) fornece uma expressão específica para determinar o coeficiente de convecção externa, h_e , quando se utiliza água como meio refrigerante:

$$h_e = 91 \cdot (1 + 0,011 \cdot T) \cdot \frac{V^{0,8}}{D_h^{0,2}} \left[\frac{\text{Btu}}{\text{h} \cdot \text{pé}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right] \quad (4.8)$$

equação na qual T é a temperatura da água, em $^\circ\text{F}$ (deve ser utilizado um valor médio), V a velocidade da água no espiral da camisa, em pé/s, e D_h o diâmetro hidráulico, em pés. Para chicanas em espiral, o diâmetro hidráulico é calculado utilizando-se a equação (4.9):

$$D_h = \frac{2 \cdot a \cdot b}{a + b} \quad (4.9)$$

com a e b em pés, segundo Figura 4.2.

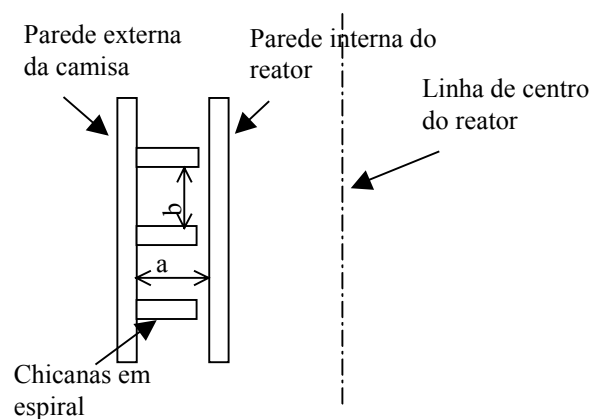


Figura 4.2. Detalhe da camisa do reator.

Examinando a equação (4.8) surge a necessidade da sua adequação às unidades segundo SI por não serem utilizados parâmetros adimensionais nesta equação, diferentemente do caso da equação (4.6). Propõe-se realizar os cálculos em unidades

inglesas e posteriormente utilizar um fator de conversão de unidades. Para converter o resultado obtido utilizando a equação (4.8) para $\frac{W}{m^2K}$ o fator de conversão é 5,68.

Utilizando o fator de conversão para os valores típicos mostrados por Bolliger (1982), encontra-se o valor do coeficiente de convecção externa na faixa de 2.270 a 5.680 $W/m^2.K$ para temperatura média da água da camisa de 30°C. Bolliger (1982) indica também que os vazamentos através das folgas entre chicanas e carcaça do reator são elevados e que o resultado obtido por um cálculo teórico da velocidade V , utilizada na equação (4.6), deve ser diminuído, e assumidos valores de velocidade da ordem de 0,3048 a 1,2192 m/s. Indica, como exemplo, que uma folga de 0,8 mm é equivalente a uma área de fluxo de 5.300 mm^2 comparada com 7.100 mm^2 da seção do caminho espiral desejado. No caso prático, para cálculos de transferência de calor mais precisos, o vazamento deveria ser avaliado antes do início de operação do reator.

4.3.3 Fator de incrustação e condução

Antes de estabelecer valores para o fator de incrustação interno (lado reagentes) deve-se mencionar que durante a reação de uma batelada, carga ou lote de reagentes, as propriedades utilizadas nas equações (4.6) e (4.7) podem variar através do tempo. Por exemplo, a viscosidade pode diminuir com o aumento da temperatura, mas também pode aumentar dependendo do grau de transformação dos reagentes em produto final.

É difícil estimar valores para o fator de incrustação. Usualmente são definidas em função da experiência e conhecimento dos profissionais da área, devendo-se observar o comportamento do processo durante um determinado período de operação para confirmação do fator estimado.

Perry e Chilton (1973) indicam o valor de 1.135 $W/m^2.K$ para $1/f_i$. Para água de refrigeração de torre, $1/f_e$ é 5.680 $W/m^2.K$ para temperaturas inferiores a 50 °C, e 2.840 $W/m^2.K$ para temperaturas superiores a 50 °C.

Deve-se observar que os valores indicados no parágrafo anterior são orientativos e que no início da operação são nulos, aumentando gradualmente durante a vida útil do

equipamento. Também pode acontecer que, após algumas bateladas, seja formada uma certa incrustação, devendo-se proceder à limpeza do reator antes de uma nova batelada.

Em relação à resistência por condução, devida à parede do reator, deve-se considerar o material do mesmo e se o reator é revestido. No caso de aço carbono, Incropera e DeWitt (2002) indicam uma condutividade $k_{ac} \cong 60 \text{ W/m.K}$ para temperaturas da ordem de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e para aço inoxidável, um valor de $k_{inox} \cong 38 \text{ W/m.K}$.

Para fins de ilustração, segue um exemplo no qual é utilizada a equação (4.1) com um valor de $h_i = 16 \text{ W/m}^2.\text{K}$, $h_e = 3.000 \text{ W/m}^2.\text{K}$, espessura do reator igual a 8 mm e condutividades como as indicadas acima. Os fatores de incrustação serão $1/f_i = 1.135 \text{ W/m}^2.\text{K}$ e $1/f_e = 3.000 \text{ W/m}^2.\text{K}$.

A Tabela 4.1 mostra que a influência da incrustação e do material não é importante neste caso devido ao baixo valor de h_i , que é o coeficiente limitante.

Tabela 4.1 Valores ilustrativos do coeficiente global de transferência de calor U

Sem incrustação		Com incrustação	
Aço carbono	Aço inoxidável	Aço carbono	Aço inoxidável
16,41 $\text{W/m}^2.\text{K}$	16,39 $\text{W/m}^2.\text{K}$	16,09 $\text{W/m}^2.\text{K}$	16,07 $\text{W/m}^2.\text{K}$

Utilizando os dados experimentais do processo abordado no estudo de caso (Capítulo 5), a Figura 4.3 indica a variação do coeficiente global de transferência de calor para diversos momentos de uma reação de polimerização, e a Figura 4.4, o comportamento da viscosidade do produto no reator. Observando-se na Figura 4.4 o aumento da viscosidade e as curvas da Figura 4.3, confirma-se a dependência da troca de calor com a viscosidade, de acordo com a equação (4.6).

4.4. TRANSFERÊNCIA DE CALOR DURANTE A REAÇÃO.

A transferência de calor acontece em três etapas básicas da reação, que são: aquecimento inicial para permitir o começo da reação (normalmente com vapor de água injetado na camisa), manutenção de uma temperatura dos produtos até finalizar a

reação, e resfriamento do produto. Eventualmente uma etapa indesejada pode acontecer, na qual perde-se o controle da reação, com um potencial aumento da temperatura dos reagentes.

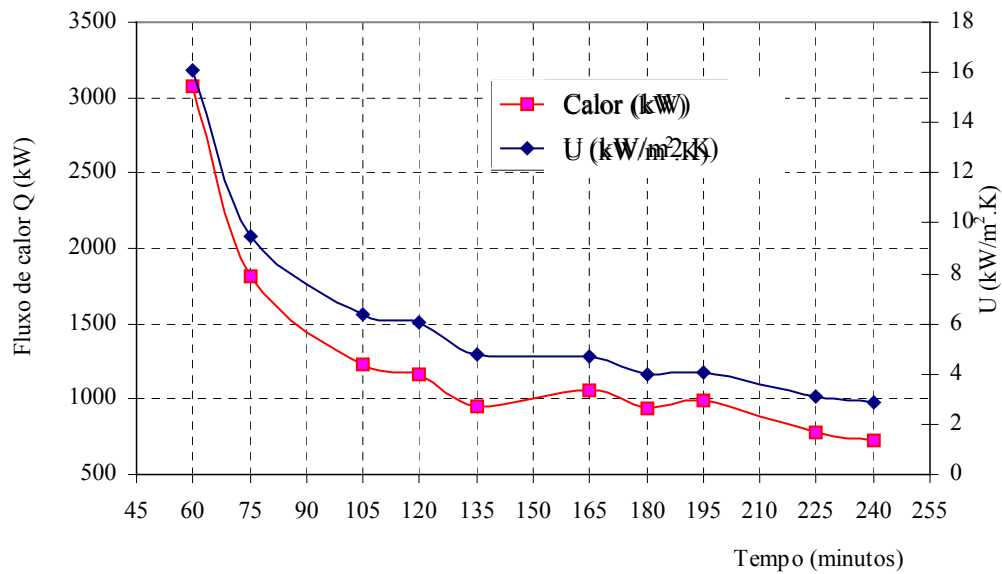


Figura 4.3 – Calor transferido e coeficiente global U, em função do tempo

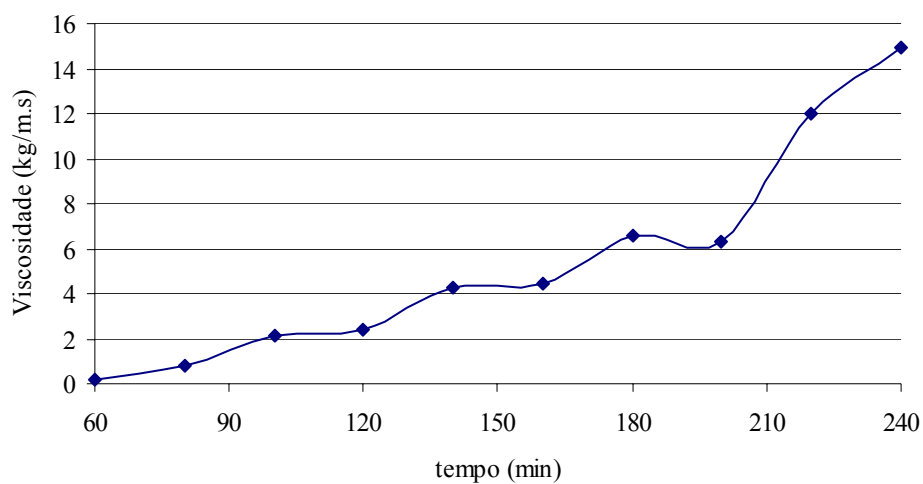


Figura 4.4 – Viscosidade do produto no reator

A variação da temperatura dos reagentes é mostrada na Figura 4.5, na qual a

etapa de aquecimento é representada pelo segmento **1 - 2** e a etapa de manutenção da temperatura iniciando no ponto **2** e terminando no ponto **3**, correspondente ao tempo total da reação normal. O segmento **3 - 4** corresponde à etapa de resfriamento na condição normal de processo. Caso um desvio de operação venha a ocorrer antes do término da reação (perda da refrigeração, por exemplo), a temperatura no reator poderá experimentar um aumento indesejado (pontos **a** ou **b**), desenvolvendo um perfil como o apresentado na Figura 3.9.

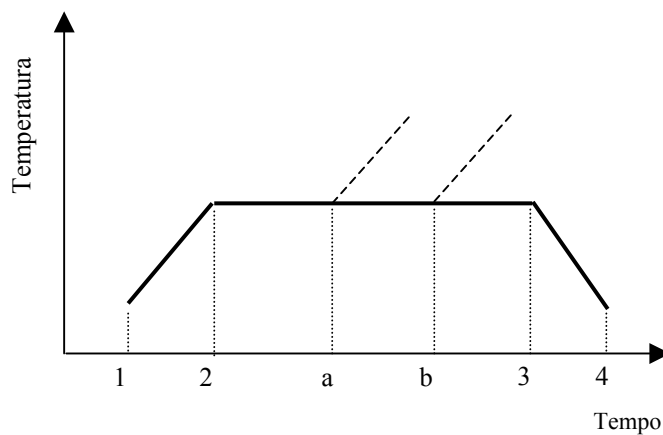


Figura 4.5 - Variação da temperatura de processo

4.4.1 Etapa de aquecimento

Durante o período de aquecimento, do tempo t_1 ao tempo t_2 , o calor adicionado acontece à temperatura constante se for por meio da condensação de vapor e, neste caso, a temperatura T_d da Figura 4.1 é considerada constante. Para fins deste trabalho, esta etapa não será considerada, visto que o estudo de caso não apresenta risco de reação na fase de aquecimento, como se verifica no capítulo 5.

4.4.2 Manutenção de uma temperatura

A Figura 4.6 representa, de forma simplificada, o estudo de caso a ser tratado no capítulo 5. Os pontos 1 e 2 correspondem à entrada e saída de água de refrigeração, respectivamente. O produto em reação é representado pelo ponto 3 e a entrada de

monômeros pelo ponto 4. Na etapa final da reação é adicionada água ao reator através do ponto 5.

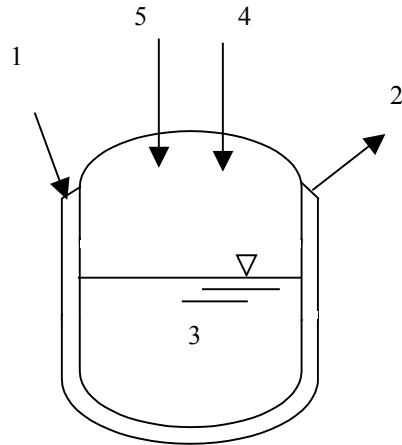


Figura 4.6. Reator simplificado para balanço térmico

A Figura 4.7 apresenta o perfil de temperatura da reação, $T_{\text{reator}}=T_3$, e as temperaturas do sistema de resfriamento, da entrada, $T_{\text{entrada}}=T_1$, e saída, $T_{\text{saída}}=T_2$, da camisa do reator em função do tempo, medido de seis lotes de produção do estudo de caso. A Tabela 4.2 apresenta os valores de temperatura utilizados na Figura 4.7.

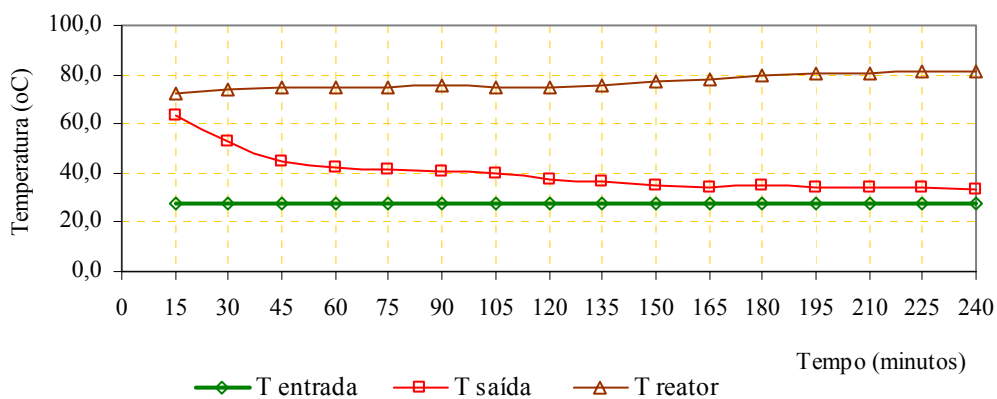


Figura 4.7 – Temperaturas do processo

As temperaturas da Figura 4.7 e da Tabela 4.2 correspondem às temperaturas dos pontos da Figura 4.6. Os valores indicados sugerem que o calor retirado pela água de refrigeração é cada vez menor e, por outro lado a temperatura no reator acusa um leve aumento, o que significa que deve haver um aumento da energia interna dos produtos dentro do reator. O equacionamento desta situação é importante porque se deve fazer uma análise das conseqüências das possíveis alterações dos coeficientes de transferência de calor da equação (4.1).

Tabela 4.2 Temperaturas do processo

Tempo (min)	Temperatura (°C)		
	T ₁	T ₂	T ₃
15	25,0	63,3	72,3
30	24,8	52,7	74,1
45	25,0	44,7	75,2
60	25,0	42,3	75,0
75	25,0	41,7	75,0
90	25,0	40,5	75,4
105	25,0	39,5	75,1
120	25,0	37,2	75,1
135	25,0	36,3	75,9
150	25,0	35,0	77,0
165	25,0	34,5	78,4
180	25,0	34,7	79,7
195	25,0	34,0	80,6
210	25,0	33,8	80,5
225	25,0	33,8	81,0
240	25,0	33,7	81,5

Segundo mencionado no capítulo 3, o calor gerado pela reação (\dot{Q}_R) depende da entalpia de polimerização (ΔH_R) dos monômeros alimentados com vazão constante (\dot{m}_4) no ponto 4 da Figura 4.6, segundo indicado pela equação (4.10), como uma simplificação da equação (3.6).

$$\dot{Q}_R = \dot{m}_4 \cdot \Delta H_R \quad (4.10)$$

O calor retirado pela água de refrigeração da camisa (Figura 4.6) é:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_1 \cdot C_{p_{\text{água}}} \cdot (T_2 - T_1) \quad (4.11)$$

e a variação da entalpia que, neste caso, equivale à variação da energia interna no intervalo de duas medições pode ser calculada utilizando a equação (4.12):

$$\Delta E = (m_3 \cdot C_{p3} \cdot T_3)_{t+dt} - (m_3 \cdot C_{p3} \cdot T_3)_t \quad (4.12)$$

Nas equações (4.11) e (4.12) os sub-índices 1, 2 e 3 correspondem aos pontos mostrados na Figura 4.6. Na equação (4.12) o sub-índice ($t + dt$) corresponde a um momento posterior tempo de reação (t). No estudo de caso apresentado no capítulo a seguir, corresponde ao intervalo de tempo de 15 minutos a partir do tempo t , intervalo esse nos quais são realizadas as leituras de temperatura do processo.

Finalmente, desprezando o trabalho do agitador e as perdas para o ambiente, o balanço térmico assume a representação indicada na equação (4.13):

$$\Delta \dot{E} = |\dot{Q}_R| - |\dot{Q}_c| \quad (4.13)$$

5 ESTUDO DE CASO

Este capítulo apresenta o estudo sobre um incidente¹⁴ que ocorreu na produção de uma resina vinil acrílica à base de Acetato de Vinila (AV) e Acrilato de Butila (AB). O **Apêndice D** traz uma tabela com as propriedades físico-químicas desses produtos.

5.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A produção da resina vinílica em dispersão 50% em meio aquoso é resultante da reação de copolimerização de AV com AB, conforme diagrama da reação apresentado na Figura 5.1.

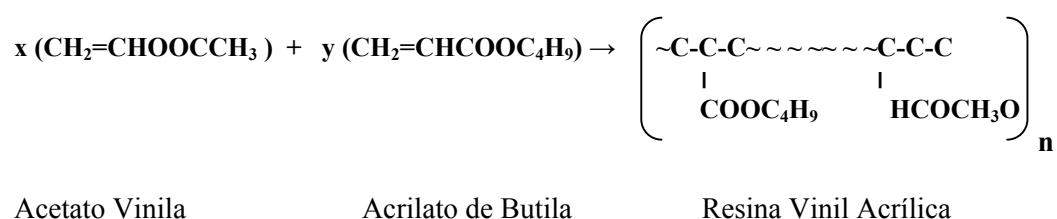


Figura 5.1 – Reação de polimerização de Acetato de Vinila e Acrilato de Butila

O processo é do tipo semibatelada, no qual a mistura de monômeros é adicionada a uma vazão constante no reator que contém a solução aquosa pré-aquecida de iniciador. O desenho esquemático de processo está representado na Figura 5.2, na qual os pontos 1 e 2 correspondem à entrada e saída de água de refrigeração, respectivamente. O produto em reação é representado pelo ponto 3 e a entrada de monômeros, pelo ponto 4. Na etapa final da reação é adicionada água ao reator por meio do tanque auxiliar, representado pelo ponto 5.

¹⁴ Neste capítulo utilizamos a terminologia “incidente” seguindo a definição da Legislação Brasileira, aplicada quando não há danos às pessoas. Essa terminologia será utilizada sempre que se referir ao estudo de caso.

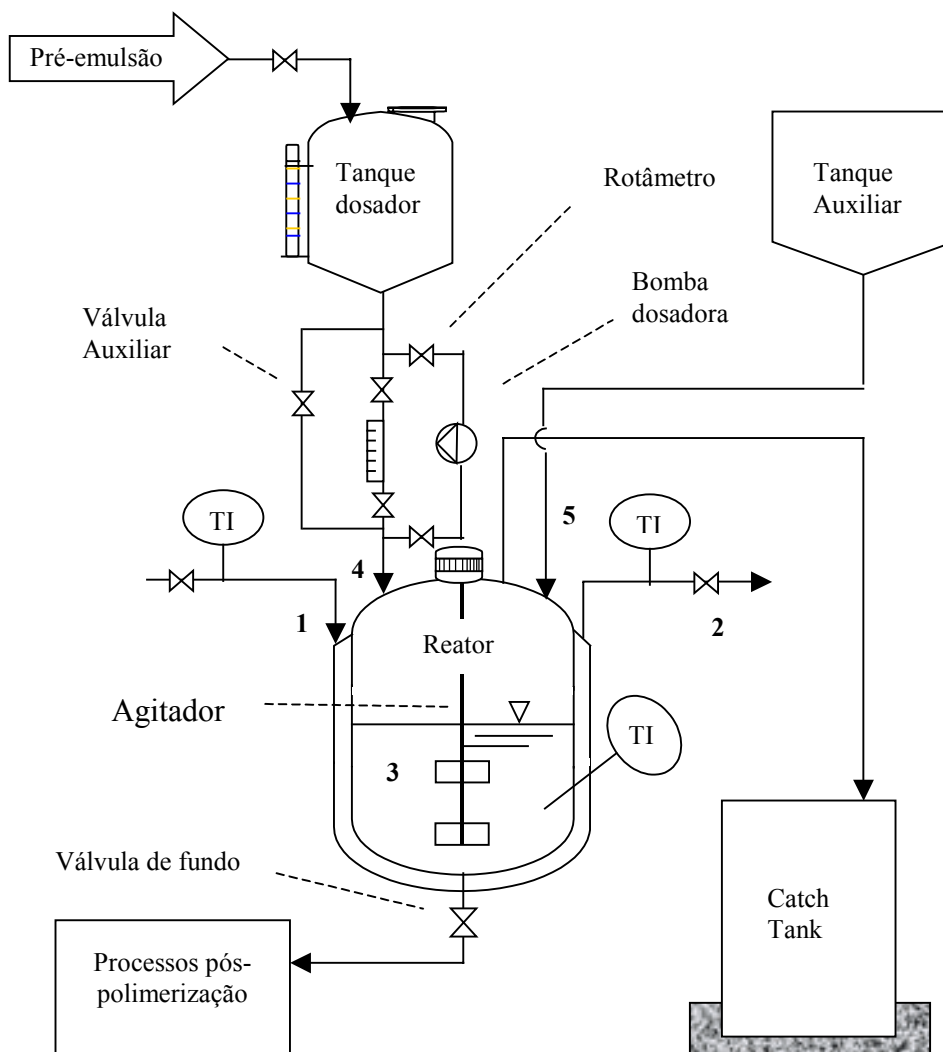


Figura 5.2 - Processo de produção de resina vinil acrílica

Para a produção da resina vinil acrílica utiliza-se a linha de alimentação controlada no reator após ajuste da vazão de interesse no rotâmetro. A linha constituída de uma bomba é utilizada para produção de outra resina, de diferentes monômeros, devido a características distintas da mistura de monômeros. A válvula auxiliar é mantida fechada com cadeado durante os processos de produção, tanto para a produção da resina vinil acrílica quanto da resina estirenada. Ela é utilizada no processo de produção da resina estirenada quando há falha no sistema de alimentação

via bomba dosadora durante um processo de produção e, neste caso, a válvula é utilizada apenas para concluir o processo de produção.

O tanque auxiliar é utilizado para adição de água e de componentes no processo de fabricação do polímero, quando do ajuste das características físico-químicas finais do produto. O *catch tank* é um tanque de retenção dos vapores formados durante o processo de produção, visto que o reator é operado à pressão atmosférica, e atua também como um sistema de segurança de alívio de pressão para minimização das conseqüências, retendo o produto liberado do reator no caso de reações descontroladas, como o caso ora apresentado.

Os dados gerais da instalação são apresentados na Tabela 5.1. As condições da reação apresentadas na Tabela 5.2 são obtidas da literatura (ARAÚJO; GIUDICI, 2003).

Tabela 5.1 – Dados da instalação (aproximados)

Equipamento	Capacidade
Reator de polimerização	6,6 m ³
Tanque dosador	4 m ³
Tanque auxiliar	3 m ³
<i>Catch tank</i>	6 m ³
Agitador	25 e 55 rpm

Tabela 5.2 – Condições do processo

Variável	Valor
Temperatura inicial (°C)	70
Fração dos monômeros AV/AB (%peso)	80/20
Água (%)	50
Aditivos (%)	4,0

Os aditivos são substâncias com funções de iniciador, oxidante e redutora adicionadas ao longo do processo de fabricação de polímeros. Na seqüência se apresenta o processo de produção da resina vinil acrílica, orientado pela Figura 5.2:

1. Preparação da solução aquosa com aditivos (Solução A) no tanque auxiliar;
2. Preparação da mistura de monômeros (Solução B) no tanque dosador;
3. Alimentação do reator com a Solução A pelo ponto 5;
4. Aquecimento da Solução A através da camisa do reator, com água quente (aquecimento da água por resistência elétrica). Acompanha-se o aquecimento até que a Solução A atinja a temperatura de 70 °C, mantendo o agitador ligado na posição de menor velocidade¹⁵;
5. Transferência da Solução B do tanque dosador para o reator, através da linha que contém o rotâmetro, ajustado a uma vazão constante de aproximadamente 15 kg/min, durante 4 horas;
6. Alteração da velocidade do agitador para posição mais rápida;
7. Controle da temperatura da massa do reator entre 70 e 80 °C com acompanhamento da leitura dos instrumentos a cada 15 minutos e comparação com a especificação da folha de produção. Ao iniciar a transferência da Solução B, o sistema de aquecimento do reator é alterado para o sistema de resfriamento, com água proveniente da torre de resfriamento, na temperatura aproximada de 28 °C. O acompanhamento da temperatura é feito pelo operador com leitura dos instrumentos de campo, tomando dados de 4 pontos: água de resfriamento, água pós camisa do reator e temperatura interna da reação, com 2 termômetros, um digital e um analógico. No processo de produção da resina vinil acrílica a válvula da linha de água de resfriamento opera normalmente aberta. O operador pode modular sua vazão, fechando-a segundo a evolução da temperatura do processo;
8. A temperatura máxima da operação normal de operação é de 80 °C. Segundo relato da equipe, atinge-se até 84°C quando no final da campanha, geralmente de 12 lotes, devido ao filme que se forma na parede interna do reator;
9. Terminada a adição de monômeros é feita a tomada de amostra para análise de teor de não voláteis (NV), que indica o final da reação (valor esperado = 50%, em solução aquosa);

¹⁵ O agitador possui 2 posições de velocidade, sem ajustes intermediários.

10 Finalmente, são adicionados água e outros aditivos, mantendo-se o resfriamento do reator. O produto, entre 60 a 70 °C, é transferido para outros equipamentos, para continuidade do processo de produção

O tamanho da cadeia polimérica é determinado pelas condições do processo, definidas a partir dos parâmetros das reações de polimerização (BRANDRUP; IMMERGUT, 1975). Uma medida utilizada para estimar o final da reação de polimerização é a determinação do teor de NV, pelo qual se assume que a amostra submetida às condições do teste retém os não voláteis, e a diferença de peso indica a formação dos polímeros.

O teor de não voláteis, que permite estimar a taxa de reação, e a viscosidade do produto no mesmo período, apresentam o perfil mostrado na Figura 5.3. O aumento da viscosidade resulta do aumento dos polímeros formados na reação, e é uma medida proporcional ao teor de NV.

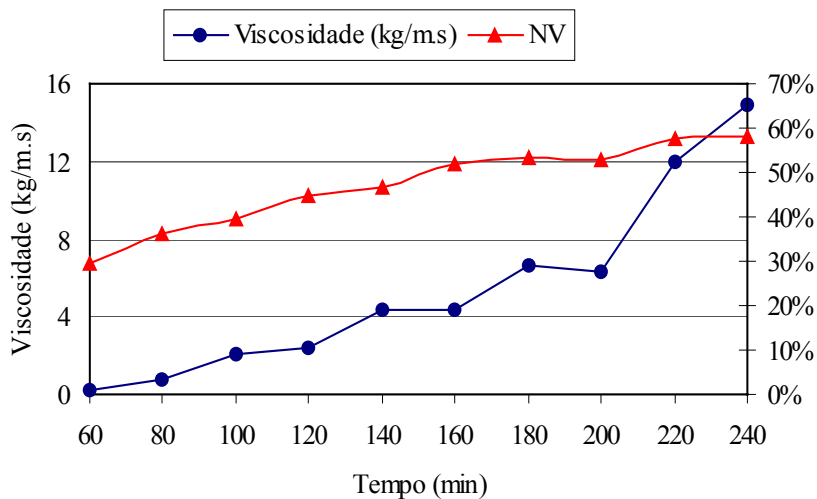


Figura 5.3 – Teor de não voláteis e viscosidade durante a reação

A Figura 4.7, capítulo 4, apresentou o perfil de temperatura da reação, T_{reator} , e as temperaturas do sistema de resfriamento, T_{entrada} e $T_{\text{saída}}$ da camisa do reator em função do tempo, e será aqui considerada para a análise do estudo de caso.

5.2 OCORRÊNCIA

5.2.1 Descrição dos fatos

O turno de produção se realiza de segunda a sexta-feira. Na sexta-feira anterior ao incidente, a fábrica de resinas parou para limpeza geral e manutenção. A última produção havia sido de resina acrílica-estirenada. Para esse processo, utiliza-se a bomba dosadora para transferir a solução de pré-polímeros para o reator, diferentemente do processo em estudo, que se utiliza da linha do rotâmetro.

Na segunda-feira, iniciaram-se as atividades produtivas com o operador pesando a carga para preparação das Soluções A e B para produção da resina vinílica. Após ter adicionado a Solução A através do tanque auxiliar, o operador deu início à alimentação do reator com a Solução B do tanque dosador. Nesse momento ele abriu a válvula auxiliar¹⁶ após ter ajustado o rotâmetro na vazão estabelecida na folha de controle.

Aproximadamente 25 minutos após ter iniciado a alimentação da Solução B, o operador fez a primeira leitura das variáveis de operação e notou que a temperatura do reator estava baixa (70°C), e diferente da folha de produção, que especifica a temperatura de 74 a 78 °C a partir dos 15 minutos iniciais de alimentação dos monômeros. Imediatamente percebeu que a válvula auxiliar não precisava estar aberta e a fechou. Ao verificar o nível do tanque dosador percebeu não haver mais produto e que o tanque dosador estava efetivamente vazio.

Cerca de 50 minutos depois do início da adição da Solução B ao reator, o operador notou produto saindo pelo duto de respiro do reator, ligado ao tanque de alívio de pressão (*catch tank*). Seguiu-se uma explosão que desprende a tampa do *catch tank* atirando-a ao pátio. Uma grande nuvem de vapor foi observada, que se dissipou rapidamente.

Após cerca de 5 minutos, não havia mais vazamento de produto, momento em que a brigada já tinha armado a primeira linha de água de combate a incêndio, caso fosse necessária.

¹⁶ A válvula auxiliar é mantida fechada com cadeado por motivo de segurança de operação.

5.2.2 Consequências do incidente

Consequências reais:

- houve vazamento de aproximadamente 2 m³ de produto, misturados com água de combate a incêndio – utilizada neste caso para recolhimento do produto derramado pelo piso – que contaminaram o solo;
- aproximadamente 2 m³ de produto permaneceram no reator;
- aproximadamente 1 m³ de produto ficou retido no *catch tank*;
- estima-se que 0,5 m³ do produto tenha-se vaporizado e dispersado na atmosfera;
- foram removidos aproximadamente 20 m³ de terra contaminada para disposição;
- a unidade deixou de operar por 2 dias;
- os gastos foram estimados em três mil dólares entre as perdas decorrentes do incidente mais ações para remediação das consequências, não incluídos lucros cessantes.

Consequências potenciais:

- Explosão confinada e/ou não confinada, seguida de incêndio;
- Incidente com operadores, com potencial de fatalidade;
- Destruição das instalações, com valor estimado em dois milhões de dólares.

5.3 ANÁLISE DAS CAUSAS

5.3.1 Aplicando a metodologia de análise de riscos

A causa imediata, relatada pelos envolvidos na análise do incidente, foi o erro operacional, visto que o operador abriu a válvula auxiliar, retirando o cadeado de forma consciente, apesar de conhecer o procedimento de produção das diferentes resinas.

Aplicando os conceitos de análise de riscos de processos, a análise da causa deve ser investigada utilizando-se a pergunta “por quê?” o número de vezes necessário para

que possam ser tomadas medidas efetivas de prevenção. Em geral, recomenda se perguntar pelo menos cinco vezes.

Para o caso em estudo, na análise de causa-efeito, indo em direção aos efeitos:

1. Qual o efeito da válvula auxiliar ter sido aberta indevidamente?
 - Aumentou a velocidade da alimentação.
2. Qual o efeito do aumento da velocidade da alimentação?
 - Não houve tempo suficiente para a homogeneização e reação gradual da mistura.
3. Qual o efeito de não haver a reação gradual da mistura?
 - Aumento da concentração dos monômeros, e conseqüente aumento da taxa de reação.

Neste momento chega-se, efetivamente, à **causa imediata** do incidente, uma vez que a alta concentração dos monômeros apresenta um arranque da reação ao atingir a temperatura de reação.

Na análise de causa-efeito, indo na direção das causas:

4. Por quê o operador abriu a válvula errada?
 - Efetivamente, para essa pergunta podem ser identificadas respostas na direção das atividades organizacionais, por exemplo, por falta de treinamento, que por sua vez, leva à identificação de causas contribuintes, como a não existência e/ou não uso das metodologias de Gerenciamento de Modificações, que neste caso se aplicava, como descrito adiante.

Também se pode relacionar aqui a causa relativa às condições físico-psicológicas do operador, visto que era um funcionário experiente e que já havia operado esse reator várias vezes. Possivelmente, alguma coisa o preocupava ou o distraiu, de forma a ter realizado a operação errada e de forma intencional, visto que a referida válvula é fechada com cadeado.

Outrossim, a ação de abrir a válvula errada aconteceu pelo fato do funcionário ter essa opção, sem uma segurança intrínseca a esse processo. Então, a pergunta seguinte é:

5. Por quê a instalação permitia essas três vias de alimentação do reator?

- O Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento de resinas vinílicas havia desenvolvido, cerca de dois meses antes, uma nova especificação do produto, o qual passava a ter uma densidade menor que na formulação anterior. Com a mudança das características físicas da Solução B, o sistema de alimentação passou a ser feito através do rotâmetro. O incidente veio a acontecer após o duodécimo lote de fabricação com o uso do rotâmetro.

Na seqüência da análise das causas, não se justifica perguntar mais “por que houve alteração da formulação?”, visto que os processos devem ser desenvolvidos segundo as especificações e necessidades dos clientes quanto à melhor aplicação dos produtos. Então, este seria o momento de se utilizar outra metodologia de análise do risco para este cenário acidental. O que aconteceria se (metodologia do “*What... if...?*”), mesmo antes de realizar o processo sem o rotâmetro, o operador abrisse essa válvula auxiliar? E aí se identifica que a o incidente poderia ter acontecido mesmo sem a alteração do processo via rotâmetro.

A **causa inicial** (ou causa raiz) está, portanto, no desenho de projeto da instalação, que não atendia o conceito de segurança para produção de resinas.

Aplicando-se a técnica de APP para esse cenário acidental, bem como a matriz de risco, obtém-se, a Tabela 5.3, que apresenta uma forma estruturada da análise.

A probabilidade deve ser considerada como sendo o potencial de acontecer o cenário acidental, e não somente da causa. Ou seja, qual é a probabilidade de acontecer uma reação descontrolada, considerando as possíveis causas que se apresentam para a instalação em estudo, e que podem levar àquelas conseqüências apresentadas? A probabilidade atribuída ao cenário depende da experiência do grupo que o analisa. Assim, por exemplo, a probabilidade P2 (Tabela 2.2, do capítulo 2), já quase aconteceu uma vez (1 em 100 anos), pode estar subestimando o cenário, visto que

existem vários registros de incidentes na indústria química envolvendo reações descontroladas (CHEN; DUH; HO, 1998; THOMAS, 2001; KLETZ, 1998).

A análise de uma ocorrência em 100 anos é feita considerando o fator probabilidade em relação ao número de operações feitas no tempo. Por exemplo, se o reator é operado quatro vezes ao dia, significa, quatro x cinco dias/semana x quatro semanas/mês = 100 operação/mês, equivalendo a aproximadamente 1.100 operações por ano e 110.000 operações em 100 anos. Estudo da taxa de falha humana para operação de abertura de válvulas estima uma probabilidade de erro de 1/1000 (LEES, 1986), então, na operação acima, existe a possibilidade de falhar 110 vezes em 100 anos. Assim, a análise poderia nos levar a determinar a probabilidade como P0 (pode acontecer uma vez ao ano).

Tabela 5.3 – APP aplicada ao perigo de reação descontrolada

Perigo	Causas	Conseqüência	P	S	R	Medidas preventivas e mitigadores
Reação descontrolada no reator	<p>Erro na dosagem manual</p> <p>Falha no agitador</p> <p>Falha do sistema de resfriamento</p>	Sobre-pressão no reator e sua ruptura, expulsão de produtos, com potencial de explosão e/ou explosão	P2	S1	B	<p>Requer dispositivo de proteção com segurança intrínseca assegurada por equipamentos de controle com intertravamento e sistemas redundantes e independentes. Exemplos:</p> <p>Intertravar sistema de agitação com válvula de alimentação do reator;</p> <p>Sistema de controle de temperatura do reator intertravado com válvula de alimentação do reator.</p>

O risco potencial de falhas de operação quando um sistema depende do funcionário é significativo. A confiabilidade humana é um tema importante na segurança de processos químicos industriais e é fortemente recomendada, sempre que possível, a busca de alternativas de segurança intrínseca nesses processos (LEES, 1986).

Dentre as causas auxiliares, neste estudo, observa-se a falta do uso da ferramenta de gerenciamento de modificações que, uma vez corretamente aplicada, poderia ter

evitado o incidente agindo na prevenção com identificação da causa principal (então potencial) do evento.

5.3.2 Aplicando os conceitos para controle de reação exotérmicas

Para a avaliação do calor de reação do processo em estudo adotou-se o seguinte procedimento:

- cálculo do calor teórico gerado, a partir da vazão de alimentação do reator e da entalpia de polimerização dos reagentes, utilizando-se a equação (4.10);
- cálculo do calor real retirado pela camisa, a partir da vazão e das temperaturas de entrada e saída da água de refrigeração, medidas no processo, a partir da equação (4.11);
- cálculo da variação de energia interna dos produtos a partir das temperaturas de reação, com a equação (4.12);
- cálculo do calor real de reação, a partir do calor removido e calor acumulado no reator, aplicando a reação (4.13);
- cálculo do valor de U , a partir da equação (4.2) e utilizando a DMLT, conforme equação 4.3;
- cálculo do valor de U , a partir da equação (4.1) para comparação com o valor obtido a partir da equação (4.2); e
- estimativa do ΔT_{ad} , a partir da equação (2.1) e avaliação desse valor no processo em estudo.

5.3.2.1 Avaliação do calor teórico de reação

A causa **imediate** do incidente, relacionada ao aumento da concentração dos monômeros, e conseqüente aumento da taxa de reação, reporta este trabalho a um estudo bastante específico de cinética química aplicada a reações de polimerização.

Na literatura consultada (ARAÚJO e GIUDICE, 2003; SAYER, PALMA e GIUDICI, 2002; RODRIGUES, 2003; BRANDRUP e IMMERGUT, 1974) evidencia-se a especificidade que envolve tais estudos.

Araújo e Giudice (2003) apresentam as equações que descrevem a cinética das reações de copolimerização em suas quatro fases (propagação, transferência da cadeia monomérica, transferência da cadeia polimérica e terminação). Eles também apresentam as equações de balanço de massa e energia para reações de polimerização em processos semibatelada, semelhante ao presente estudo de caso. O desenvolvimento dessas equações para o caso em estudo demandaria aprofundamento não factível a esta dissertação. Pode ser entendido como uma possibilidade de estudo futuro, no caso de interesse de aprofundamento no tema, a ser desenvolvido dentro da engenharia de materiais.

Para fins deste trabalho, faz-se uma estimativa teórica do calor gerado na reação, utilizando a equação (4.10), com base na quantidade de massa dos monômeros que participam do processo; na entalpia de reação desses monômeros, dadas por Brandrup e Immergut (1974). Os valores utilizados para o cálculo do calor teórico gerado estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Dados para determinação do calor teórico de reação

Substância	Massa total (kg)	Entalpia de reação (kJ/mol)	Massa molecular (g/mol)	Calor de reação (kJ/kg)	Calor de reação (kJ)	Tempo total de alimentação (min)	Calor gerado na reação (kJ/s)
AV	2.952	89,18	86,09	1.036	3.058.061	240	212,37
AB	648	77,46	128,17	604	391.618	240	27,20
Total	3.600			1.640	3.449.680	240	239,56

Considerando que o processo, em operação normal, se dá a uma vazão constante, o calor gerado também apresenta, teoricamente, um perfil constante, assumindo o sistema homogêneo.

5.3.2.2 Avaliação do calor real de reação

A determinação do calor retirado da camisa pelo sistema de resfriamento – utilizando-se as temperaturas reais de processo – e o calor acumulado no interior do reator - a partir do aumento da temperatura interna do reator - permitem estimar o calor real da reação. Os valores encontrados estão apresentados na Figura 5.4.

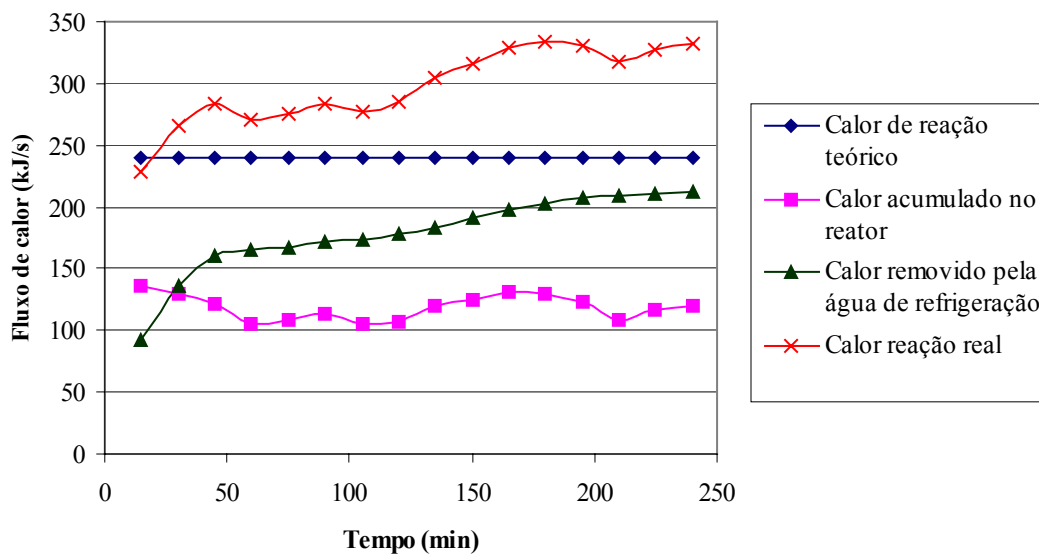


Figura 5.4 – Fluxo de calor do processo

É importante destacar que os valores ora apresentados foram estudados avaliando-se os efeitos das variações de vazão de água de resfriamento que, originalmente, foi considerada constante. Porém, os resultados comparados aos valores de calor transferido, calculados a partir do coeficiente global de transferência de calor, na equação 4.2, indicavam que a vazão efetivamente é variável ao longo do processo. Tal fato confirmou o depoimento da equipe de operação de que, uma vez não havendo controles automáticos de vazão da água de resfriamento, cabe ao operador o controle manual da válvula de água.

A determinação do coeficiente global de transferência de calor variável ao longo do tempo foi calculada a partir de 60 minutos de reação, visto que os valores de viscosidade, necessários para a determinação do número de Reynolds (equação 4.5) e

de h_i (equação 4.6) estavam disponíveis a partir desse ponto. Nessa determinação estimou-se também a variação teórica de calor específico para o cálculo do número de Prandtl, (equação 4.7) a partir da equação (5.1), apresentada na Figura 5.5. O valor de C_p para polímeros, encontrado na literatura (BRANDRUP; IMMERGUT, 1974), é de 1,465 kJ/kg.K.

$$C_{p,\text{produto},t} = \frac{C_{p,\text{água}} \cdot m_{\text{água},t} + C_{p,AV} \cdot m_{AV,t} + C_{p,AB} \cdot m_{AB,t}}{m_{\text{água},t} + m_{AV,t} + m_{AB,t}} \quad (5.1)$$

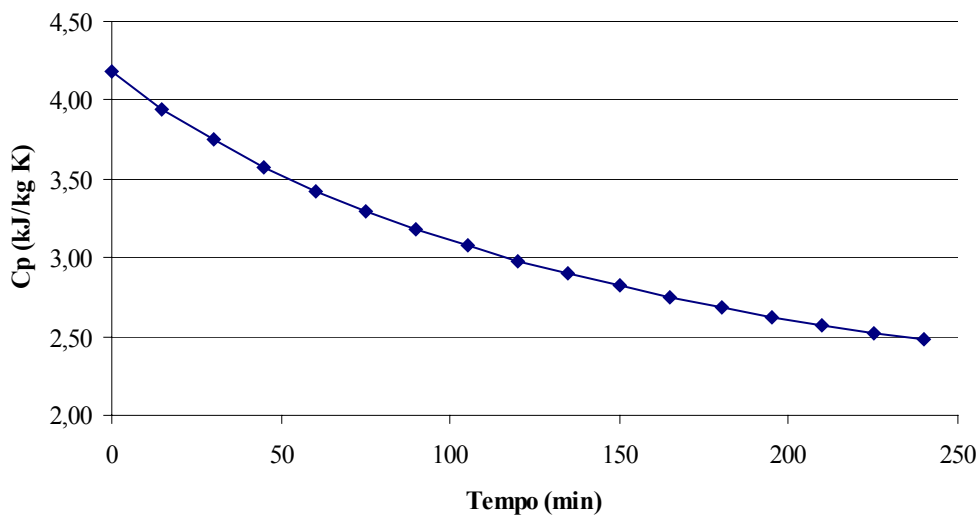


Figura 5.5 – Variação de C_p do meio reacional

Os valores encontrados do coeficiente de convecção interno de transferência de calor, h_i , e, conseqüentemente, os valores de U , se apresentaram muito inferiores (da ordem de 10 W/m².K) aos valores encontrados na literatura. Acredita-se que essa diferença se deve a alguns fatores contribuintes. O primeiro, que o uso da equação (4.6) pode não ter sido adequada ao processo em estudo e que a proposta de Bondy e Lippa (1982) na aplicação dessa equação tenha uma especificidade maior que a considerada inicialmente. Este fator se soma à imprecisão das informações da instalação real, visto que a instalação é antiga (aproximadamente 20 anos) e que os desenhos utilizados podem apresentar divergências das condições atuais de operação.

Outrossim, para a aplicação da equação (4.6) na determinação de h_i , faz-se uso de dados da viscosidade, do fator de correção da viscosidade e do C_p do produto. O valor da viscosidade utilizado é determinado por meio de síntese piloto em laboratório, à temperatura ambiente, portanto, menor que a temperatura do reator, e representa uma aproximação do comportamento da viscosidade no reator; a correção da viscosidade na parede foi determinada em função da temperatura estimada da parede (BONDY; LIPPA, 1982); e o C_p foi calculado com base em dados teóricos. Essas considerações contribuem com a imprecisão no uso da equação proposta.

Decidiu-se, portanto, adotar um valor constante de h_i , de $900 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ (BOLLIGER, 1982) o que levou à determinação de U igual a $347 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, que se apresenta na ordem de grandeza dos valores encontrados em Miller e Kiinhe (2004) que estão na faixa de 150 a $300 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$.

Com esse valor, o calor transferido do sistema, calculado pela equação (4.2) e utilizando a DMLT, também se aproximou do calor removido pela água de refrigeração no intervalo estudado (após 60 minutos de reação), calculado a partir da equação (4.11).

5.3.2.3 Avaliação do ΔT_{ad}

A partir da equação (2.1) foi calculado o ΔT_{ad} utilizando-se os valores totais de calor de reação, teórico e real, obtendo-se os valores de $224,7 \text{ K}$ e $274,3 \text{ K}$, respectivamente. Segundo Stoessel (1993), esses valores indicam a temperatura na qual a reação poderia ter chegado no caso do acidente, bem como permitem uma avaliação da dinâmica da reação na qual valores maiores que 100 K indicam uma reação descontrolada mais rápida, com taxa maior de incremento da temperatura e de liberação de calor. Esse conceito, observando-se a Figura 3.9, implica num menor tempo disponível para ações que possam controlar a reação.

5.3.2.4 A quantidade de água

Os processos de reação de polimerização necessitam de água no meio reacional como forma de promover a transferência de calor do meio, além da sua função solvente. A presença de água mantém a viscosidade do produto em níveis baixos, de forma a facilitar a agitação e a transferência de calor. A proporção de monômeros em água deve ser suficientemente baixa para permitir a dissipação do calor. Essa proporção também é estimada a partir da equação (2.1), em função da expectativa de aumento de temperatura na reação, calculada a partir do calor de polimerização e do calor específico dos monômeros e da água (STOESSEL, 1993).

5.4 RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES

A causa da reação descontrolada do caso em estudo foi, efetivamente, a adição dos monômeros no reator que, conforme descrito no item 5.2.1, aconteceu em aproximadamente 30 minutos quando no processo em condições normais previa um tempo de 240 minutos.

No item 3.1.1 foi apresentada a influência da concentração dos reagentes na velocidade da reação e, embora não se tenha a equação da reação em estudo, o conceito apresentado na equação (3.6) é aplicável. Associando as condições deste estudo de caso com a referida equação, tem-se o volume da massa reacional e as concentrações dos componentes AV e AB alteradas na razão de 8 vezes maior que a condição normal de operação.

Analisando a equação de Arrhenius, equação (3.5), na qual o fator influenciador no aumento de k é a temperatura, verificou-se que inicialmente houve uma diminuição da temperatura, fato explicado pela temperatura ambiente na qual se encontrava o volume da Solução B que se misturou à Solução A, então a 70 °C. Pelo depoimento do funcionário, observa-se que houve um tempo de “dormência” de reação de aproximadamente 50 minutos e a duração da reação descontrolada de aproximadamente 5 minutos.

A Figura 5.6 ilustra a evolução do processo no tempo. Acima da seta estão as indicações do processo em condições normais de operação; abaixo, as condições do incidente.

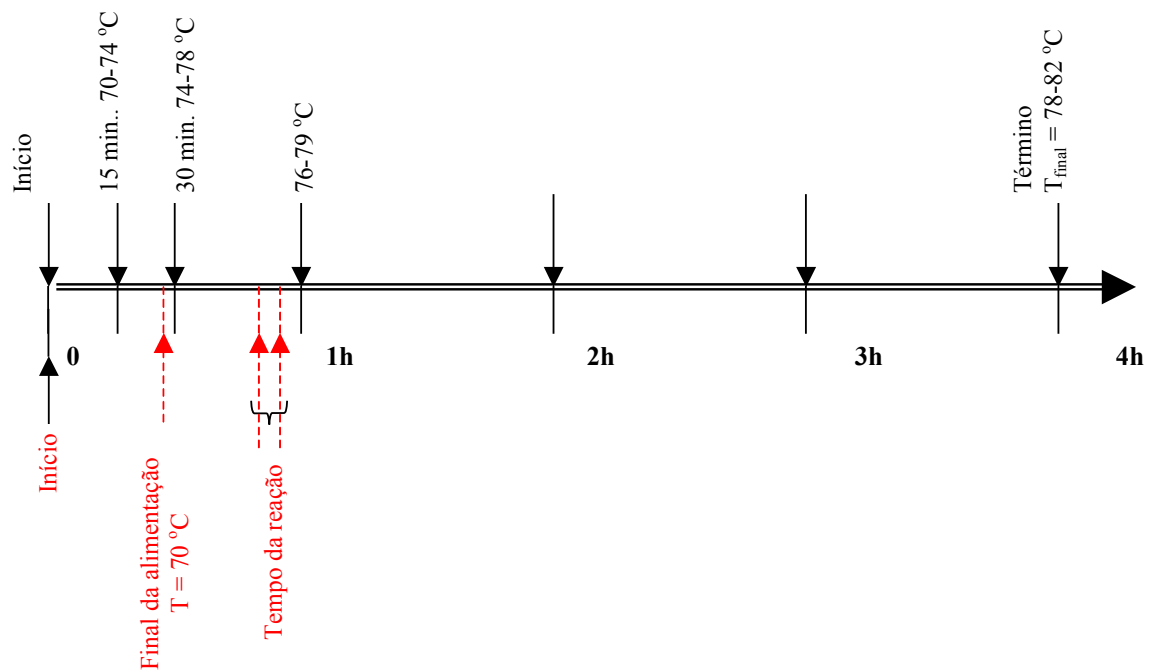


Figura 5.6 – Evolução do processo

O comportamento da reação exotérmica nesse incidente se compara ao comportamento das reações exotérmicas apresentadas na Figura 3.7, do capítulo 3, onde o aumento da concentração desequilibra o balanço de calor do sistema.

Analisando o conceito das barreiras para impedir a seqüência dos eventos indesejáveis, neste caso em estudo, a vazão de água da camisa do reator não seria suficiente, visto que a mesma é projetada para condições normais de operação, com um fator de segurança aplicados às instalações industriais e aos reatores multi-propósito.

Uma ação alternativa poderia ser a adição de água ao reator, como contribuição para controlar a reação, fazendo analogia à Figura 3.6. A disponibilidade de inibidores para controlar reações é uma prática nas instalações (AIChE, 1993). Porém, o uso

desses inibidores deve ser analisado com cuidado, visto que a efetividade da ação dos mesmos depende da habilidade dos funcionários para lidar com ações de emergência, o que requer simulações freqüentes dessas situações.

As medidas acima se caracterizam como medidas remediadoras, que não atuam na causa. O disco de ruptura e o *catch tank* também atuaram como medidas mitigadoras de conseqüências, porém poderiam ter sido ineficientes para outro cenário acidental, de fogo ou explosão de nuvens de vapor, caso o produto expelido tivesse encontrado uma fonte de ignição. É importante observar que a API RP 520 (1990) e API RP 521 (1990) não recomendam válvulas de alívio para reações descontroladas em reatores tipo batelada, mas sim medidas de segurança em redundância para a prevenção da reação descontrolada. Em AICHE (1993) encontram-se recomendações para segurança de instalações envolvendo riscos de reações descontroladas.

Neste caso apresentado, a velocidade de alimentação da mistura de monômeros foi o fator predominante do descontrole da reação. O controle manual da alimentação do reator e da válvula de resfriamento aumenta significativamente a probabilidade do evento acontecer, visto que dependem essencialmente do funcionário. Portanto, instrumentos de medição e controle de vazão de alimentação dos monômeros, de vazão da água de resfriamento e de temperaturas do reator e da camisa foram recomendados, com as redundâncias necessárias e prevenindo-se quanto ao modo comum de falhas desses equipamentos.

A análise do conceito de segurança de processos para resinas (BASF, 2005) identifica que, efetivamente, a instalação se apresentava desatualizada com relação ao conceito estabelecido pela empresa. O fator contribuinte para esse cenário é o constante avanço das demandas de mercado, pelos quais se confirma a importância da análise de riscos de plantas existentes numa periodicidade adequada ao risco que o processo apresente (BASF, 2002; CETESB, 2003) e o adequado uso da ferramenta de gestão, o Gerenciamento de Modificações.

6. CONCLUSÕES

Dos objetivos estabelecidos para este trabalho, verifica-se que para o gerenciamento de riscos de processos industriais apresentam-se diferentes metodologias, mas que as mesmas não são estanques, ou seja, muitas vezes necessitam ser combinadas entre si para se atingir o objetivo de analisar na profundidade necessária o nível de segurança de uma instalação industrial. Isto pode ser observado no estudo de caso, quando da busca da causa raiz do incidente analisado, apresentando-se o uso da APP, enriquecida com perguntas aplicadas ao “*what...if..*”. Deve-se observar que, ao final, se utiliza o mesmo registro, o formulário proposto para a APP.

Observa-se, também, que esses estudos demandam informações efetivas e o envolvimento das pessoas que conheçam o processo, as instalações e a tecnologia envolvida. Isto ficou evidente quando se buscou analisar os dados de processo, cuja falta de informações precisas das instalações e da operação dificultaram a análise dos resultados.

Fator contribuinte a isto é a questão da atualização das documentações de processos. Um estudo necessita estar embasado em desenhos de referência atualizados que suportem as decisões de medidas de segurança a serem recomendadas e instaladas. Na análise do incidente em questão, os fluxogramas disponibilizados para o estudo estavam datados de outubro de 2004, data posterior à data da ocorrência. Percebeu-se, na condução deste trabalho, que seria uma boa prática ter os fluxogramas das instalações segundo a situação da ocorrência, mantendo-o junto aos relatórios de análises do incidente, para a manutenção da rastreabilidade ao cenário real da ocorrência.

No que tange à especificidade das informações técnicas das instalações e processos, entende-se que a revisão dos conceitos de cinética química, bem como os processos de transmissão de calor em reatores encamisados foram importantes neste trabalho para que se pudesse analisar a aplicação dessas informações no estudo de caso. A cinética que envolve processos de polimerização é complexa e a definição da

equação de velocidade dessa reação, que envolve 4 etapas de reação, considerando os iniciadores envolvidos, mais as moléculas reagentes e o tamanho das cadeias poliméricas, demandariam deste estudo uma grande especificidade. Isto alteraria o foco deste trabalho, mas poderia ser recomendado como estudo em trabalhos futuros. Entende-se que uma reação que, ao ter sua equação de velocidade determinada, conduziria o estudo à aplicação da curva de Semenov com maior propriedade. O estudo de caso proposto não foi alterado devido ao fato de que se pretendia aplicar o conceito a uma ocorrência real, enriquecida com dados reais de operação.

Entende-se que o fato acima descrito não prejudicou o objetivo principal proposto neste trabalho, ou seja, estudar a aplicação das metodologias de análise de riscos a processos envolvendo reações exotérmicas, com especial destaque da importância da sinergia entre as diferentes áreas da engenharia. No estudo de caso em questão pode-se explorar diferentes fatores que contribuíram para o incidente, desde a aplicação dos conceitos de confiabilidade humana até os conceitos de segurança intrínseca das plantas químicas, esta particularmente apresentando a sinergia dos conceitos de engenharia para sua eficácia.

A presente dissertação abre caminhos a outros estudos, tanto em direção à prevenção quanto à mitigação dos incidentes envolvendo reações exotérmicas. Em direção à prevenção pode-se considerar a proposta de estabelecer um *check-list* de palavras-chave que auxiliem a condução de um estudo de análise de riscos ou no gerenciamento de modificações. A prevenção também pode ser vista na direção à academia, considerando-se um estudo e proposta de inclusão dos conceitos de segurança de processos industriais nos currículos dos cursos universitários correlatos. Em direção à minimização de conseqüências, sugere-se a aplicação da técnica de modelagem de conseqüências e análise de vulnerabilidade dos cenários acidentais envolvendo reações exotérmicas, onde os aspectos de radiação térmica, sobre pressão e dispersão de nuvens de vapores seriam avaliados.

Durante o desenvolvimento deste trabalho pode-se evidenciar a riqueza de informações existentes, embora de forma dispersa dentro das especificidades de cada área. Buscou-se, então, associar as informações relevantes e pertinentes a esta dissertação de forma lógica e simplificada, de modo a que venha a facilitar a

compreensão do tema e a sua utilização aos usuários potenciais, tanto da academia como da indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINI, M. S.; BALESTIERI, J. A. P. **Major environmental accidents prevention by process safety management**. In: MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 2., MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 4., Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br>>. Acesso em: 02 dez 2005.

ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Guia para implementação de segurança de processo**, São Paulo: Abiquim, 1994. 50 p.

ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Guia para implementação de gerenciamento de produto**, São Paulo: Abiquim, 1997. 65 p.

AIChE - AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. **Guidelines for chemical process quantitative risk analysis**. New York: AIChE, 1989. 585p.

AIChE - AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. **Guidelines for engineering design for process safety**. New York: AIChE, 1993. 573 p.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **RP 520**: sizing, selection, and installation of pressure-relieving devices in refineries. 3rd ed. Washington, D.C., november 1988.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **RP 521**: guide for pressure-relieving and depressuring systems. 3rd ed. Washington, D.C., 1990.

ARAÚJO, P. H. H.; GIUDICI, R. Optimization of semicontinuous polymerization reactions by IDP procedure with variable time intervals. **Computers and Chemical Engineering**, São Paulo, n. 27, p.1345-1360, 2003.

BABOR, J. A.; AZNÁREZ, J. I. **Química general moderna**. 8. ed. Barcelona: Manuel Marin y Cia, 1977. 1144 p.

BASF. **Safety through testing**. Ludwigshafen, Germany: BASF Group Booklet, 1992. 82 p.

BASF. **Safety, health and environmental protection at planning and construction of process plants**. Ludwigshafen: BASF Group Directive, 2002. 40 p.

BASF. **Safety Concept for coatings plant**. Muenster: BASF Coatings Directive, 2005. 55p.

BASF. **Safety-compliant process development – avoidance of fire and explosion hazards**. Ludwigshafen, Germany: Booklet, 1997. 70p.

BOLLINGER, D. Assessing heat transfer in process-vessel jackets. **Chemical Engineering**, New York, v. 89, n. 8, p.95-100, 1982.

BONDY, F.; LIPPA, S. Heat transfer in agitated vessels. **Chemical Engineering**, New York, v. 90, n. 8, p.62-71, 1983.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer handbook**. 2nd ed. New York, U.S.A.: Wiley-Interscience Publication, 1975.

CARVALHO, J. A.; McQUAY, M. Q. **Curso de Princípios da Combustão: aplicações em processos de engenharia**. Guaratinguetá, São Paulo: editado pelos autores, 2001. 178p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **P4.261: manual de orientação para a elaboração de estudos de análise de riscos**. São Paulo, Mai. 2003.

CHEN, J. R.; DUH, Y. S.; HO, T.C. Case studies of incidents in runaway reactions and emergency relief. **Process Safety Progress**, New York, v.17, n. 4, p.259-262, 1998.

DE CICCO, F. M. G. A. F.; FANTAZZINI, M. L. **Introdução à engenharia de segurança de sistemas**. São Paulo: Fundacentro, 1979. 113p.

EPSC – EUROPEAN PROCESS SAFETY CENTRE. **Hazard identification methods**. Rugby, UK: Institute of Chemical Engineers, 2003. 98 p.

EPSC – EUROPEAN PROCESS SAFETY CENTRE. **Risk management practice in the process industries**. Rugby, UK: Institute of Chemical Engineers, 2002. 110p.

FLOGER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 892p.

HENDERSHOT, D. C.; LOUVAR, J. F.; KUBIAS, F. O. Add chemical process safety to the chemistry curriculum. **Chemical health an safety**, N.Y., jan./fev.1999. 13 p.

HOLMAN, J. P. **Transferência de calor**. São Paulo: McGraw-Hill, 1983. 639p.

ICCA - INTERNATIONAL COUNCIL OF CHEMICAL ASSOCIATIONS. **Responsible Care[®]**. Disponível em: <<http://www.icca-chem.org>>. Acesso em: 26 dez. 2005.

ILO - INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION; ICSC - INTERNATIONAL CHEMICAL SAFETY CARDS. OECD. Disponível em: <<http://www.ilo.org>>. Acesso em: 19 jan 2005.

INCROPERA, F. P.; DeWITT, D. P. **Transferência de calor e massa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002. 698p.

JONES, S.; KIRCHSTEIGER, C.; BJERKE, W. The importance of near miss reporting to further improve safety performance. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, London: Elsevier, n.12, p.59–67, 1999.

KLEIN, S. I. A cinética química. Disponível em: <<http://www.unesp.br/quimicageral>>. Acesso em: 28 out. 2005.

KLETZ, T. **What went wrong? Case histories of process plant disasters**. 4th ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1998. 408 p.

LAKHA, R. **Curso de prevenção de acidentes maiores: reduzindo riscos, acrescentando valor**. Rio de Janeiro: OIT e Fundacentro, 2001. 40 p.

LANDAU, R. N.; WILLIAMS, L. R. Reaction calorimetry: a powerful tool. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 87, n.12, p.65-69, 1991.

LEES, F. P. **Loss prevention in the process industries**. 2nd ed. London: Butterworths, 1986. v.1 e 2, 1316 p.

LEVENSPIEL, O. **Termodinâmica amistosa para engenheiros**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002. 323p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 563p.

LUO, K.M. et al. Evaluations of kinetic parameters and critical runaway conditions in the reaction system of hexamine-nitric acid to produce RDX in a non-isothermal batch reactor. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, London: Elsevier, n.15, p.119-127, 2002.

MERK- MERCK & CO. **The Merck index**. 12th ed. New York. USA: MERCK & CO, 1996. 650 p.

MILLER, D.; RODRIGUES, A . **Curso de Treinamento: gerenciamento de modificações**. Guaratinguetá, São Paulo. BASF S.A. 2002. 100 p.

MILLER, D.; KIIHNE, G. M. **Curso de Treinamento: seminário de segurança de processos**. Guaratinguetá, São Paulo. BASF S.A. 2004. 80 p.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 6. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1978. 1392p.

NORDIC COUNCIL OF MINISTERS. **Dangerous Goods**. Disponível em:<<http://www.kemi.se>>. Acesso em: 19 jan. 2005.

O'BRIAN, G. J. et al. Thermal stability hazards analysis. **Chemical Engineering Progress**, New York, p. 46-49, jan.1982.

OECD – ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Harmonized integrated hazard classification system for human health and environmental effects of chemical substances**. Paris: OECD, 1998. Disponível em:<<http://www.oecd.org>>. Acesso em: 01 jul. 2005.

OIT – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO TRABALHO. **Convenção 174. Prevenção de acidentes industriais maiores. Recomendação 181**. Ministério do Trabalho e Emprego. São Paulo, Editora da FUNDACENTRO, 1993. 22p.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical engineers' handbook**. 5th ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1973.

RIPPIN, D.W.T. Batch process planning. **Chemical Engineering**, New York, v. 98, n. 5, p. 100-107, 1991.

RODRIGUES, J. C. **Propriedades de copolímero estireno-acrílico carboxilado obtido por processo de polimerização em emulsão multi-estágio**. 2003. 137f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

ROEPKE, R. **Curso de treinamento: intertravamento de segurança**. Guaratinguetá, BASF S.A., ago. 2001. 1 CD-ROM.

SACHDEV, A.; TODD, J. Incident investigation of mono-nitro toluene still explosion. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, London: Elsevier, n.20, p. 1-6, 2005.

SAYER, C.; PALMA, M.; GIUDICI, R. Modeling continuous vinyl acetate emulsion polymerization reactions in a pulsed sieve plate column. **Ind. Eng Chem. Res.**, New York, n.41, p.1733-1744, 2002.

SEVESO I. Council directive 82/501/EEC on the major-accident hazards of certain industrial activities. **Official Journal of the European Communities**, Luxembourg, 1982.

SMITH, D. W. Assessing the hazards of runaway reactions. **Chemical Engineering**, New York, v. 91, n. 10, p. 54-60, mai.1984.

SMITH, D. W. Runaway reactions and thermal explosion. **Chemical Engineering**, New York, v. 89, n. 25, p.79-84, 1982.

STOESSEL, F. What is your thermal risk? **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 89, n.10, p. 68-75, out.1993.

THOMAS, M. Process safety concept for dispersion production. **BASF Aktiengesellschaft**, Ludwigshafen, Germany, 2001.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Apell**. Disponível em: <<http://www.unep.fr>>. Acesso em: 25 out. 2005.

VAN WILEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica**. 6. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 577p.

VIEIRA, G. A.; SIMPSON, L. L.; REAM, B.C. Lessons learned form the ethylene oxide explosion at Seadrift, Texas. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 89, n. 8, p.66-75, 1993.

WRIEDE, U. Exothermic reaction in a tank car. **BASF Aktiengesellschaft**, Ludwigshafen, Germany, 2004. Event Report n. 8.

WU, H. C. Explosion accident analysis of diaminodiphenolether process. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, London: Elsevier, n.17, p. 373-376, 2004.

WU, R. S. H. Dynamic thermal analyzer for monitoring batch processes. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 81, n. 09, p. 57-61, 1985.

ZURICH - ZURICH ENGENHARIA DE PROCESSOS. **Riscos das reações químicas** – reações de “runaway”- riscos, prevenção e controle. Zurich Brasil Seguros S.A., São Paulo, Informativo n. 9, 4 p.

APÊNDICE A - Histórico de acidentes envolvendo substâncias químicas - período 1970 – 1998 (UNEP, 2005)

Tabela A. 1 - Estratificação dos acidentes por ano

Ano	Nº de Acidentes	Nº Acid. Acum	Nº de Óbitos	Nº Óbito acum	Nº Feridos	Nº Feridos acum.
1970	3	3	163	163	426	426
1971	3	6	87	250	61	487
1972	4	10	49	299	1.242	1.729
1973	3	13	139	438	26	1.755
1974	10	23	133	571	1.672	3.427
1975	5	28	467	1.038	389	3.816
1976	8	36	93	1.131	1.178	4.994
1977	6	42	124	1.255	1.416	6.410
1978	9	51	389	1.644	1.460	7.870
1979	14	65	667	2.311	584	8.454
1980	11	76	472	2.783	1.354	9.808
1981	8	84	28	2.811	1.357	11.165
1982	6	90	187	2.998	1.995	13.160
1983	6	96	518	3.516	371	13.531
1984	13	109	3.600	7.116	53.312	66.843
1985	15	124	138	7.254	1.436	68.279
1986	9	133	36	7.290	1.026	69.305
1987	13	146	93	7.383	5.985	75.290
1988	26	172	628	8.011	5.616	80.906
1989	9	181	673	8.684	1.546	82.452
1990	21	202	337	9.021	1.325	83.777
1991	35	237	956	9.977	3.184	86.961
1992	15	252	409	10.386	2.566	89.527
1993	21	273	1.140	11.526	7.216	96.743
1994	20	293	547	12.073	1.424	98.167
1995	14	307	317	12.390	2.778	100.945
1996	11	318	359	12.749	1.349	102.294
1997	14	332	138	12.887	2.194	104.488
1998	2	334	260	13.147	230	104.718

Tabela A. 2 - Estratificação dos acidentes por região

Região	Nº Acidentes	Contribuição
América do Sul	13	4%
Rússia	18	6%
México	19	6%
China	20	6%
França	21	6%
Índia	35	11%
Estados Unidos	86	26%
Outros (54 países)	122	35%
TOTAL	334	100%

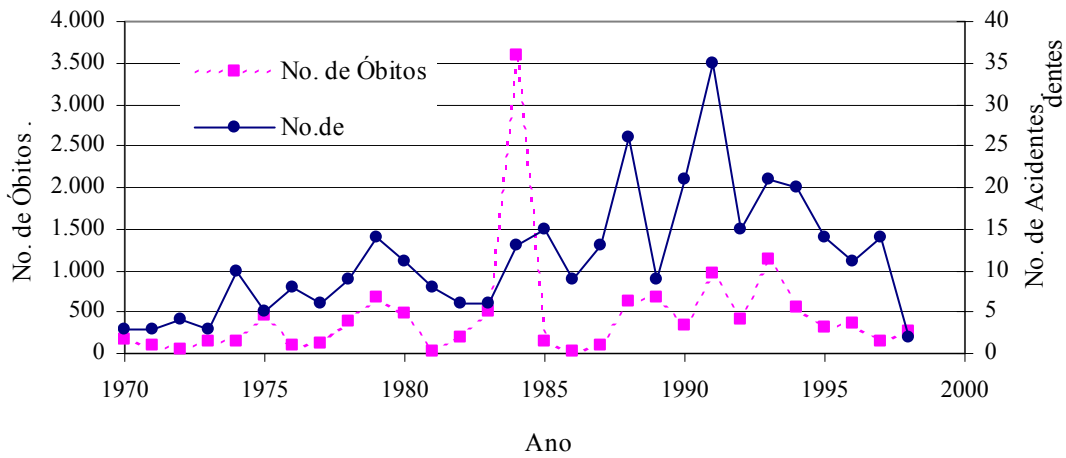


Figura A.1 - Estratificação dos acidentes por ano

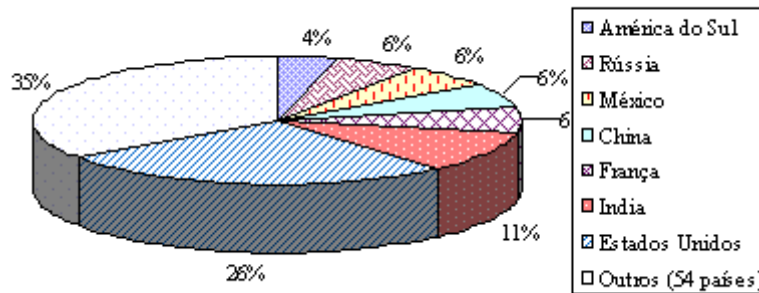


Figura A.2 - Estratificação dos acidentes por Região

Tabela A. 3 - Estratificação dos tipos de conseqüências

Consequências	Nº Acidentes	%
Explosão	121	36%
Vazamento	70	21%
Fogo	61	18%
Outras¹⁷	82	25%
Total	334	100%

¹⁷ Acidentes não especificados enquanto às conseqüências relacionadas à definição de “Acidentes Maiores”, segundo a Convenção OIT 174.

APÊNDICE B – Caracterização de risco dos produtos

Tabela B.1 – Propriedades que caracterizam os riscos dos produtos (AIChE, 1993)

Propriedades dos produtos	Definição	Características relevantes para a segurança de processo
Gases ou vapores inflamáveis	O gás ou o vapor pode formar mistura explosiva com o ar.	Limites de explosividade, concentração limite de oxigênio, temperatura de auto-ignição.
Líquido inflamável	Temperatura dos líquidos na qual libera vapores que podem formar mistura inflamável com o ar.	Ponto de fulgor, Pressão de vapor.
Sólido inflamável	Pode ocasionar fogo na presença de fontes de ignição.	Taxa de combustão, flamabilidade, ponto de fusão, poder calorífico.
Poeira inflamável	A poeira em suspensão forma mistura explosiva em determinadas taxas de mistura com o ar.	Explosividade do pó, limites inferiores de explosividade, limites de concentração de oxigênio, temperatura de autoignição, energia mínima de ignição, pressão máxima de explosividade.
Substâncias que se carregam eletrostaticamente	Sob determinadas condições de operação, a substância pode carregar-se eletrostaticamente.	Condutividade elétrica.
Flamabilidade	Produtos inflamáveis ou combustíveis podem inflamar-se espontaneamente sob determinadas condições de operação em presença de ar ou outro agente oxidante.	Temperatura de autoignição, temperatura de fusão.
Oxidantes	Acelera a combustão de substâncias inflamáveis (fonte de oxigênio).	Taxa de combustão.
Substâncias auto-reativas	Decomposição, mesmo na ausência de ar (oxigênio), ou polimerização sob condições de operação com liberação de grande quantidade de calor.	Temperatura de início de reação, calor de reação.
Substância explosiva	Substâncias sensível ao calor, ao choque ou fricção.	Energia mínima de choque, energia mínima de fricção.

APÊNDICE C – Técnicas de análise de riscos, suas características e aplicações

Tabela C.1 – Técnicas de análise de riscos de processos industriais

Técnica	Características	Aplicação
Histórico de acidentes	Resultado qualitativo, é útil na sensibilização da equipe a partir do conhecimento do que pode acontecer de errado. Base em eventos de diversas fontes de informação e empresas. Requer experiência do grupo de estudo.	Aplicável a todas as fases de projeto e produção, evidencia potenciais ocorrências no processo ou instalações em estudo.
Série de riscos	Resultado qualitativo, analisa a seqüência de fatos, levando às causas principais de forma sistemática.	Aplicável a todas as fases de projeto e produção, permite a análise prévia de causas potenciais de acidentes e incidentes.
<i>What ... if ...?</i>	Resultado qualitativo, favorece a discussão aberta entre os diversos profissionais, com descobertas de cenários acidentais importantes.	Aplicável a todas as fases de projeto e produção, permite a análise prévia de causas potenciais de incidentes.
Técnica de Incidentes Críticos	Resultado qualitativo, é de uso simples e flexível, baseia-se nos eventos já ocorridos internamente, entre fábricas ou instalações da mesma empresa, em diferentes locais/países.	Aplicável a todas as fases de projeto e produção, permite a detecção de incidentes críticos.
Análise Preliminar de Perigos (APP)	Resultado qualitativo e semiquantitativo, tem sido bastante aplicada como uma verificação dos riscos potenciais.	Aplicável na fase de projeto, permite a análise das medidas preventivas antes da fase operacional. Também pode ser aplicada em instalações existentes.
Análise de Riscos de Operação ¹⁸	Resultado qualitativo e semiquantitativo, é bastante utilizada e recomendada para o estudo de riscos de processos da indústria química, essa técnica é sistematizada, com riqueza de detalhes. Requer bastante tempo de aplicação, segundo a complexidade dos processos.	Recomendável na fase de detalhamento de projetos, permite uma análise sistemática da segurança dos equipamentos e dos seus sistemas de controle.

¹⁸ HazOp – Hazard of Operability

Tabela C.1 – Técnicas de análise de riscos de processos industriais

Técnica	Características	Aplicação
Análise de Modos de Falha e Efeitos ¹⁹	Resultado qualitativo e semiquantitativo, tem aplicabilidade na análise da manutenção dos equipamentos com a prevenção de acidentes.	Aplicável a todas as fases de projeto e produção, permite a análise e prevenção de riscos associados à confiabilidade dos equipamentos.
Análise de árvore de falhas	Resultado qualitativo e quantitativo. A estimativa de probabilidade do evento catastrófico depende de dados de confiabilidade de equipamentos e confiabilidade humana.	Possível de ser aplicado com o projeto detalhado, permite estimar a probabilidade do evento catastrófico e a implementação de medidas para minimização dessas probabilidades em nível de aceitabilidade de risco.
Análise de árvore de Eventos	Resultado qualitativo e quantitativo. A estimativa de probabilidade do evento inicial depende de dados de confiabilidade de equipamentos e confiabilidade humana.	Aplicável em fase final de projeto, permite a estimativa da consequência a partir de uma falha inicial e a implementação de medidas para minimização dessas consequências em nível de aceitabilidade de risco.
Modelagem de consequências	Resultado quantitativo. Requer uso de <i>softwares</i> adequados e expertise dos usuários desses <i>softwares</i> , visto que a confiabilidade dos dados e da interpretação dos resultados pode comprometer todo um empreendimento.	Recomendável uso na fase de definição da localização de novas instalações, auxilia na decisão estratégica de instalações de novos empreendimentos. Fornece informações importantes na elaboração dos planos de emergência e de contingência.

¹⁹ FMEA - *Failure Modes and Effects Analysis*

APÊNDICE D – Dados físico-químicos dos produtos do estudo de caso

Dados obtidos nas referências bibliográficas citadas. Quando específicas estão citadas abaixo da tabela. Os campos não preenchidos ou não se aplicam (n.a) ou não estavam disponíveis.

Tabela D.1 – Propriedades físico-químicas dos produtos

DADOS	AV	AB	Água	Polímero
Sinônimos***	Éster etílico do ácido acético	Éster butílico do ácido 2 propiônico	-	-
Fórmula Molecular***	C ₄ H ₆ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₂	H ₂ O	-
Peso molecular (g/mol)***	86,09	128,17	18	-
T ebul (°C)	72,5	39 ^(10 mbar) 69 ^(50 mbar) 84-86 ^(101 mbar)	100 °C	-
T fulgor (°C)	-4 -8***	36,5	n.a	-
T ignição (°C)	n.d.	267	n.a	-
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	0,9317	0,8986	1000	1070
Solubilidade em água a 20 °C***	1 g / 50 ml	0,14 g / 100 ml	-	-
Viscosidade, 20 °C (cPoise)	-	0,75	0,43**	15.000
Limites de explosividade (% vol)	2,5-13,4	1,3-9,9	n.a	-
C _p (kJ/kg.K) a 25 °C	1,08862*	1,92602*	4,179	1,465*

Tabela D.1 – Propriedades físico-químicas dos produtos

DADOS	AV	AB	Água	Polímero
Entalpia de reação (kJ/mol)	89,1831*	77,4595*	n.a	-
Calor de vaporização (kJ/mol)	-	33,90***	-	-
Calor de combustão (kJ/mol)	-	4.073,24***	n.a.	-
Condutividade térmica (W/m².K)	-	-	1,94824**	0,159*
Fator de incrustação (W/m².K), a 50 °C	-	-	0,000352**	0,000881**

* Brandrup e Immergut (1975)

** Perry e Chilton (1973)

*** Merck (1996)

**ANEXO A - Fluxograma para o gerenciamento de modificações
(MILLER; RODRIGUES, 2002)**

