



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOSÉ BEZERRA GARRIDO

SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA E PRESSÃO MÁXIMAS
PARA ANÁLISE DE RISCO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

FORTALEZA

2022

JOSÉ BEZERRA GARRIDO

SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA E PRESSÃO MÁXIMAS
PARA ANÁLISE DE RISCO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Trabalho de conclusão do Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. João José Hiluy Filho

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G225s Garrido, José Bezerra.

Simulação de temperatura e pressão máximas para análise de risco em reações de polimerização / José Bezerra Garrido. – 2022.

48 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. João José Hiluy Filho.

1. polimerização. 2. análise de risco. 3. segurança de processos. 4. simulação. I. Título.

CDD 660

JOSÉ BEZERRA GARRIDO

SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA E PRESSÃO MÁXIMAS
PARA ANÁLISE DE RISCO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Trabalho de conclusão do Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovada em 07/12/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João José Hiluy Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Avaliador)
Universidade Federal do Ceará

Me. Eliel Santana Filho (Avaliador)
Universidade Federal de Alagoas

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que formaram meu caráter, que diariamente lutam para que eu possa atingir meus objetivos e que sempre acreditaram em mim.

Aos professores que fizeram parte da minha jornada e que desde cedo alimentaram minha busca por conhecimento.

A todos os colegas que pude compartilhar e aprender novas experiências.

A minha atual empresa por valorizar meu trabalho e fornecer as condições necessárias para que eu cresça profissionalmente.

RESUMO

A produção de químicos envolve o manuseio de produtos perigosos necessitando assim a adoção de medidas de prevenção e controle para diminuição dos riscos de acidentes com os trabalhadores, o público e o meio ambiente. Nesse contexto o papel do engenheiro químico consiste em identificar esses riscos e minimizá-los em consonância com as limitações econômicas do processo. O risco pode ser definido como a relação entre a consequência e a probabilidade de um evento. Esses eventos devem ser estudados antes mesmo de acontecer, de forma a evitar suas consequências, por meio da análise de risco do processo. O método mais empregado para análise de risco é o HAZOP, que tem como objetivo identificar e reduzir os riscos. Esse método consiste na combinação de palavras-guias com os parâmetros em cada parte do processo, obtendo os riscos e identificando as contenções já existentes. Se as contenções não forem suficientes devem ser tomadas ações para diminuição dos riscos. Na análise de risco de reações de polimerização deve ser levado em consideração o caráter exotérmico e a possibilidade de perda do controle caso tenham algum desvio no processo e medidas devem ser tomadas para evitar isso. Os cenários com maior consequência foram o aumento da vazão de alimentação, a falta de resfriamento do reator e o aumento da concentração dos monômeros. Para diminuição dos riscos foram tomadas ações, como a automação da vazão de alimentação, controle da temperatura e dosagem de monômeros. Simulações foram realizadas para estudo desses cenários e avaliação das contenções e ações tomadas. Um desvio de quatro vezes a vazão de alimentação poderia levar a uma temperatura de 138 °C e pressão de 3,43 bar com rompimento do disco de ruptura para alívio da pressão. A falta de resfriamento do reator levaria ao cenário mais crítico com a temperatura chegando a 164 °C e a pressão a quase 7,0 bar com possibilidade de explosão do reator. O aumento da concentração dos monômeros pode levar até a temperatura e pressão máximas de 131 °C e 2,75 bar, respectivamente. Por fim, esses resultados confirmam a alta severidade dos cenários e justificam as contenções existentes e ações tomadas para controle das reações de polimerização.

Palavras-chave: *polimerização; análise de risco; segurança de processos; simulação*

ABSTRACT

The production of chemicals involves handling hazardous products, thus requiring the adoption of prevention and control measures to reduce the risk of accidents with workers, the public and the environment. In this context, the role of the chemical engineer is to identify these risks and minimize them in line with the economic limitations of the process. Risk can be defined as the relationship between the consequence and the probability of an event. These events must be studied even before they happen, in order to avoid their consequences, through the risk analysis of the process. The most used method for risk analysis is HAZOP, which aims to identify and reduce risks. This method consists of combining guide words with parameters in each part of the process, obtaining risks and identifying existing constraints. If the restraints are not enough, actions must be taken to reduce the risks. In the risk analysis of polymerization reactions, the exothermic character and the possibility of loss of control should be taken into account in case of any deviation in the process, and measures should be taken to avoid this. The most consequential scenarios were the increase in feed flow, the lack of reactor cooling and the increase in monomer concentration. To reduce risks, actions were taken, such as automating the feed flow, temperature control and monomer dosage. Simulations were performed to study these scenarios and evaluate the restraints and actions taken. A deviation of four times the supply flow could lead to a temperature of 138°C and pressure of 3.43 bar with bursting of the rupture disk to relieve the pressure. Failure to cool the reactor would lead to the most critical scenario with the temperature reaching 164°C and the pressure reaching almost 7.0 bar with the possibility of the reactor exploding. Increasing monomer concentration can lead to maximum temperature and pressure of 131°C and 2.75 bar, respectively. Finally, these results confirm the high severity of the scenarios and justify the existing containments and actions taken to control the polymerization reactions.

Keywords: *polymerization; hazard analysis; process safety; simulation*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz de risco.....	12
Figura 2 - Curva de aceitabilidade.....	14
Figura 3 - Fluxo de análise de risco (adaptado)	15
Figura 4 - Palavras guia análise de risco (adaptado)	17
Figura 5 - Planta abandonada da Union Carbide	18
Figura 6 - Molécula estireno	20
Figura 7 – Molécula ácido acrílico	20
Figura 8 - Copolímero estireno-acrílico	20
Figura 9 - Cadeia de eventos de reações sem controle	22
Figura 10 - Diagrama de blocos do processo.....	24
Figura 11 - Fluxograma do processo.....	25
Figura 12 - Fluxograma com nó de estudo.....	31
Figura 13 – Disco de ruptura.....	32
Figura 14 – Válvula de controle.....	33
Figura 15 - Condição normal da temperatura.....	38
Figura 16 - Condição normal da pressão	38
Figura 17 - Máxima temperatura devido desvio na vazão de alimentação.....	39
Figura 18 - Máxima pressão devido desvio na vazão de alimentação	40
Figura 19 - Máxima pressão com alívio.....	40
Figura 20 - Máxima temperatura devido à falta de resfriamento	42
Figura 21 - Máxima pressão devido falta de resfriamento.....	42
Figura 22 - Máxima temperatura devido desvio na concentração de monômeros	44
Figura 23 - Máxima pressão devido desvio na concentração de monômeros.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores de risco na avaliação da consequência	13
Tabela 2 – Critérios para avaliação da frequência de um cenário.....	13
Tabela 3 - Requisitos da curva de aceitabilidade	14
Tabela 4 - Fórmula de produção	26
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos produtos	26
Tabela 6 - Parâmetros do processo	26
Tabela 7 - Parâmetros do equipamento	27
Tabela 8 - Parâmetros da equação de Antoine	30
Tabela 9 – Desvios no tempo de alimentação.....	35
Tabela 10 - Desvio concentração de monômeros	35
Tabela 11 - Parâmetros iniciais	36
Tabela 12 – Resultados simulação do desvio da vazão de alimentação	41
Tabela 13 – Resultados simulação da falta de resfriamento	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos gerais	10
1.2 Objetivos específicos	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Risco	12
2.2 Análise de risco	15
2.2.1 HAZOP	16
2.3 Desastres industriais.....	17
2.4 Polímeros.....	19
2.4.1 Polimerização por adição.....	21
2.4.2 Polimerização por condensação	21
2.5 Reações sem controle	22
3 METODOLOGIA	23
3.1 Estudo de caso: reação de polimerização.....	23
3.2 Descrição do processo.....	23
3.2.1 Fluxograma de processo	24
3.2.2 Reagentes.....	25
3.2.3 Parâmetros de processo.....	26
3.2.4 Parâmetros de equipamento.....	27
3.3 Modelagem	27
3.3.1 Temperatura	27
3.3.2 Pressão.....	29
3.4 Aplicação HAZOP	30
3.4.1 Vazão de alimentação.....	31
3.4.2 Vazão de água de resfriamento	33

3.4.3 Concentração de monômeros	34
3.5 Simulação	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Vazão de alimentação	38
4.2 Vazão de água de resfriamento	41
4.3 Concentração de monômeros	42
5 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
APÊNDICE A – Planilha com aplicação do método HAZOP	48

1 INTRODUÇÃO

A produção de químicos envolve o manuseio de produtos potencialmente perigosos dadas as condições de processo. O crescimento da indústria química depende do avanço das tecnologias necessitando de processos mais complexos: alta pressão e temperatura, químicos mais reativos e exóticos. Processos mais complexos necessitam de mais segurança. Pode-se dizer que o avanço das tecnologias de segurança é um reflexo do crescimento da indústria química, segundo Crowl e Louvar (2001).

A análise de risco de processo tem como objetivo a identificação de eventos de perdas de contenção que teriam consequências não desejadas para as pessoas, meio ambiente e patrimônio (BOZZETTO, 2019). Para isso, diferentes cenários são estudados, seja em condições normais de operação, partidas, paradas, manutenções etc. Quanto mais cenários forem avaliados, mais robustez a análise terá. Diante disso, se faz necessário esse pensamento crítico na rotina das empresas para evitar acidentes ou mitigar seus danos, diminuindo as perdas de pessoal e financeira. Um dos mais conhecidos métodos para análise de risco é o HAZOP (*hazard and operability study*) que foi criado pela ICI (*Imperial Chemicals Industries*) durante meses de estudo no projeto de uma nova planta na década de 70.

A reações de polimerização são tem como característica principal a liberação de calor, que facilmente pode levar a reações sem controle (*runway*), com alta temperatura e pressão levando a vazamento de produtos perigosos, formação de nuvem tóxica e inflamável e até ruptura de vasos. Estratégias de controle e equipamentos de segurança são necessárias para realizar esses tipos de reação, garantindo segurança na operação e qualidade no produto. Tais estratégias vão agir caso seja identificado algum desvio significativo do processo, evitando a perda de controle ou mitigando os danos.

1.1 Objetivos gerais

Descrever uma reação de polimerização e os equipamentos envolvidos com foco na análise de risco do processo, realizar uma simulação da temperatura e

pressão máxima para avaliação de diferentes cenários e propor estratégias para minimização dos riscos levantados.

1.2 Objetivos específicos

- Realizar uma análise de risco de um processo de polimerização;
- Realizar a simulação da pressão e temperatura máxima de uma reação de polimerização;
- Propor estratégias para diminuir os riscos levantados na análise de risco;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Risco

O risco se refere a um material ou condição que potencialmente pode causar danos a vida humana, saúde, propriedade, meio ambiente ou a combinação desses (MATHUR; BISWAS; HAZRA, 2021). Esse conceito também pode ser definido como a relação entre o impacto e a probabilidade de um determinado evento. Pode-se ter um evento com alto grau de impacto, mas com frequência muito baixa, quase remota, representando um risco baixo. Segundo Crowl e Louvar (2001), não é possível eliminar o risco totalmente, pois todo processo químico há uma certa quantidade de risco associado devido à natureza dos processos químicos, que envolve a manipulação de produtos químicos perigosos, alta pressão e temperatura. Uma simples planta química tem vários processos e o risco pode ser muito alto devido às várias fontes de risco se somarem. A Figura 1 apresenta a matriz de risco utilizada no estudo.

Figura 1 - Matriz de risco

Risco							
Consequência	S5						
	S4						
	S3						
	S2						
	S1						
Critico	Urgente	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Importante	Não crítico	Probabilidade					

Fonte: O autor.

O grau de risco também serve como critério para priorização das ações, levando em considerações os fatores referentes a saúde, segurança e meio ambiente. A Tabela 1 sumariza os principais fatores de risco avaliados na definição da severidade de um cenário. A Tabela 2 define os critérios para avaliação da probabilidade de ocorrência do cenário de estudo.

Tabela 1 - Fatores de risco na avaliação da consequência

Consequência	Fatores		
	Segurança	Saúde	Ambiente
S1	Primeiros socorros	Pouca exposição a agentes que afetam a saúde	Fuga controlada de agentes químicos dentro do site
S2	Lesão sem necessidade de atendimento hospital	Exposição contínua a agentes que a afetam a saúde	Fuga de agentes químicos pouco controlado dentro do site
S3	Lesão grave com atendimento hospitalar	Exposição contínua a uma condição que leve a uma doença ocupacional	Perda de contenção com Impacto fora do site
S4	Uma fatalidade ou muitas lesões reportadas	Exposição contínua a uma condição que leve a uma doença crônica	Impacto fora do site com exposição pública
S5	Mais de uma fatalidade ou muitos feridos	Exposição contínua a uma condição que leve a efeitos de saúde com risco de vida	Grandes danos foram do site com publicidade internacional

Fonte: O autor.

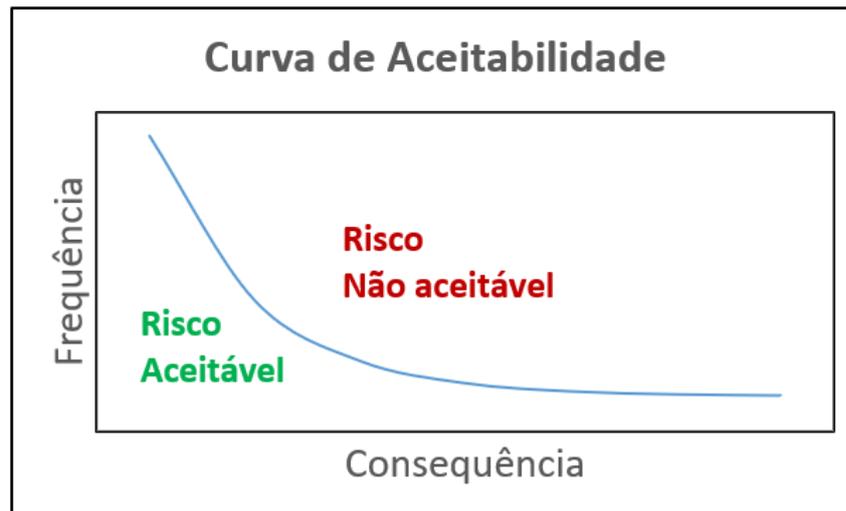
Tabela 2 – Critérios para avaliação da frequência de um cenário

Frequência	Critério
F1	Evento remoto. Requer muitas falhas. Uma vez em 1000 anos
F2	Evento remoto, mas provável de acontecer. Requer muitas falhas. Uma vez em 100 anos
F3	Acontece ocasionalmente em 10 anos
F4	Acontece uma vez por ano
F5	Acontece uma vez por mês
F6	Acontece uma vez por semana

Fonte: O autor.

O risco do processo deve estar dentro da curva de aceitabilidade. Um cenário com alto grau de severidade e com probabilidade muito baixa pode ser mais aceitável que um cenário com severidade baixa ou média, mas com probabilidade alta. A Figura 2 demonstra um exemplo de curva de aceitabilidade.

Figura 2 - Curva de aceitabilidade



Fonte: O autor.

Segundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), as empresas são responsáveis por definir qual máximo de risco que podem assumir em relação aos seus objetivos. Tais critérios dependem das consequências do evento, levando em conta fatores internos e externos. A Tabela 3 reúne os critérios que são avaliados para definição da aceitabilidade ou não do risco.

Tabela 3 - Requisitos da curva de aceitabilidade

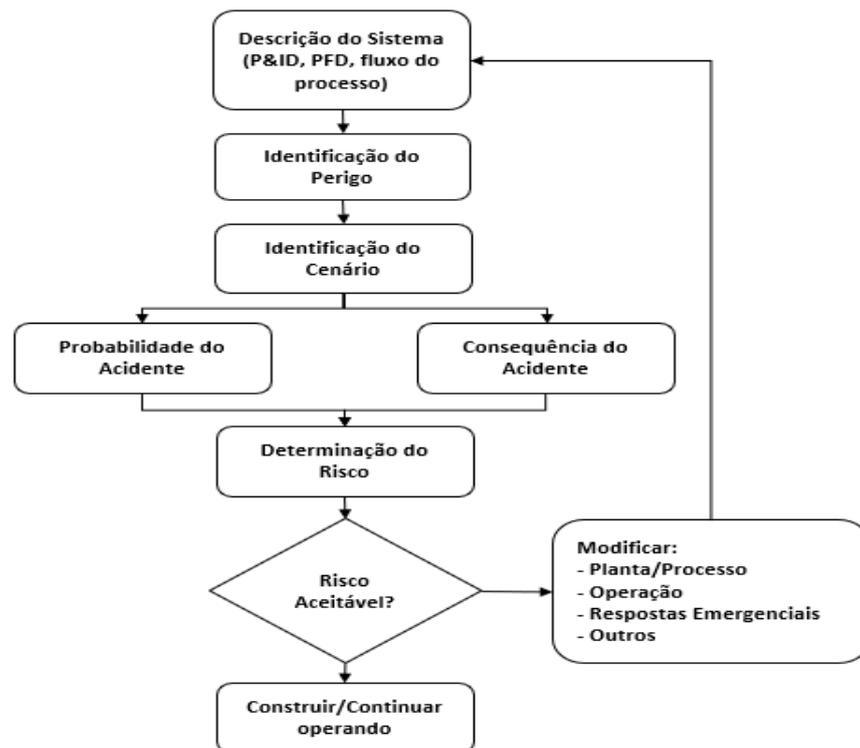
Requisitos	Questão
Profissional	Quais as vivências dos profissionais?
Empresa	Qual o nome a zelar?
Localização Geográfica	O que está em torno da empresa?
Mercado	Quais as pressões que o mercado impõe no processo?
Consumidor	Qual requisito do meu cliente?
Legislação	Quais leis ambientais temos que cumprir?
Seguradora	Quais requisitos que minha seguradora impõe?
Outros	Pressões diversas: Econômica, política, social etc.

Fonte: O autor.

2.2 Análise de risco

Segundo (Crow et al, 2002), é essencial identificar e reduzir os riscos antes de os acidentes acontecerem. Para isso, há métodos de análise de risco com o objetivo de levantar todos os cenários possíveis de um processo e avaliar o risco envolvido. Primeiramente, o sistema de estudo deve ser descrito, com auxílio de documentos do processo, como um Fluxograma de Processo (PFD) e um Diagrama de Tubulação e Instrumentação (P&ID), por exemplo. Após isso, é definida a consequência dos eventos levantados e qual a probabilidade de acontecerem, e com isso temos o grau de risco. Por último, são levantadas as salvaguardas que o processo já possui para evitar a ocorrência desse cenário. Se mesmo com as salvaguardas o grau de risco estiver fora da curva de aceitabilidade, torna-se necessário levantar ações para diminuir esse risco, de forma a reduzir a frequência ou severidade do cenário. Na Figura 3 encontra-se o fluxo de trabalho comum em uma análise de risco.

Figura 3 - Fluxo de análise de risco (adaptado)



Fonte: Crowl e Louvar (2001).

A análise de risco pode ser aplicada nas fases de projeto, comissionamento e operação da planta. Quanto mais cedo os riscos forem identificados, menos custoso será para adequação da planta às mudanças no processo e operações e nas medidas de emergências criadas. Quanto mais diversificado e experiente for o time de análise de risco, maior as chances de todos os riscos serem identificados e as ações tomadas serem eficientes.

2.2.1 HAZOP

O método HAZOP (*Hazard and Operability Study*), em português "Estudo de Perigos e Operabilidade" é um estudo formal dos riscos em uma indústria química. O método se dá por meio de uma descrição detalhada do processo, como PFDs e P&IDs, por exemplo, onde esses fluxogramas são divididos em partes limitadas, chamadas de "nós". É realizado um processo de brainstorming onde o objetivo é "deixar a mente livre" para todas as possibilidades de falha ou desvio de processo que possam ocorrer. Feito de forma qualitativa, o método também se preocupa em identificar as causas, consequências, salvaguardas já existentes no processo e ações que possam ser tomadas para diminuição do risco, caso seja necessário.

A metodologia foi desenvolvida na *Imperial Chemical Industries* (ICI) na metade dos anos 60, durante o projeto de uma nova planta, onde o estudo focou nos desvios que poderiam acontecer. Em 1977, a Associação das Indústrias Químicas publicou um guia com as diretrizes do método, que desde então está presente nos conteúdos de graduação de engenharia química do Reino Unido (KLETZ, 2001).

Para a implementação da metodologia é necessário um pequeno time com grande experiência na planta, selecionado com cuidado, onde é dada autoridade para recomendar mudanças no projeto (DUNJÓ et al., 2010). Sendo formado por pelo menos um representante da operação da planta, processo, projeto, manutenção, segurança e um líder HAZOP, onde esse líder deve ser treinado previamente na metodologia para estimular a discussão, seguindo as palavras guias em cada nó de estudo e registrando os resultados. As reuniões devem ser só de algumas horas para manter o interesse contínuo de todos e com pouco espaço de dias entre cada reunião.

É necessário grande investimento de tempo e esforços, porém, "empresas que utilizam o método detalhado do HAZOP operam de forma melhor com menos tempo

de paradas, aumento da qualidade do produto, menos resíduos gerados e com seus colaboradores mais confiantes.” (Crowl e Louvar, 2001).

A aplicação da metodologia é feita com uso de palavras-guia que são combinadas com os parâmetros do processo, como pressão, temperatura, vazão, agitação etc. Essa junção da palavra-guia com a variável de processo representa o desvio que pode acontecer. A Figura 4 resume as principais palavras-guia empregadas no método HAZOP.

Figura 4 - Palavras guia análise de risco (adaptado)

Palavra Guia	Significado	Observações
Não, Nada, Nenhum	Completa negação, atividade não realizada	Sem fluxo em uma tubulação. Sem reagentes. Sem resfriamento
Mais que, maior	Aumento quantitativo	Quantidade maior, como vazão, concentração, temperatura, pressão etc.
Menos que, menor	Diminuição quantitativa	Quantidade menor, como vazão, concentração, temperatura, pressão etc.
Assim como	Atividade ocorre além da atividade original	Uma impureza presente. Uma atividade de processo extra
Parte de	Desempenho incompleto de uma atividade	Falta de algum reagente. Parte de uma operação concluída
Reverso	Inversão de uma atividade	Contrafluxo ou contrapressão em uma tubulação
Outro que	Substituição completa	Uma atividade completamente diferente é realizada
Muito rápido	Atividade feita de maneira muito rápida	Adição muito rápido de um reagente causando efeitos adversos
Muito lento	Atividade feita de maneira muito lenta	Adição muito lenta de um reagente causando efeitos adversos
Mais cedo	Muito cedo no processo	Uma atividade realizada antes de acordo com a ordem estabelecida.
Mais tarde	Muito tarde no processo	Uma atividade realizada depois de acordo com a ordem estabelecida

Fonte: Crowl e Louvar (2001).

2.3 Desastres industriais

Os desastres industriais podem levar a consequência catastróficas, com dezenas de mortos e feridos devido ocorrência de fenômenos como incêndios, explosões e vazamentos de substância tóxicas para a atmosfera (MATHUR; BISWAS; HAZRA, 2021).

O maior acidente da história da indústria química é atribuído ao desastre de Bhopal, ocorrido na Índia em uma planta de produção de inseticidas de carbamatos

da Union Carbide Corporation. Em 3 de Dezembro de 1984 foram lançados na atmosfera quase 30 toneladas do gás metil isocianato (MIC) formando uma nuvem densa que foi transportada para o bairro próximo a planta, onde havia uma enorme população, matando e lesionando milhares de pessoas imediatamente após o contato com o gás. O último número oficial do governo indiano de 2006 reconhece quase 600 mil vítimas do acidente (GIOVANAZ, 2020). A Figura 5 mostra o estado atual da planta de inseticidas.

Figura 5 - Planta abandonada da Union Carbide



Fonte: Cowlshaw (2022)

A causa principal do problema foi a entrada de água em um tanque de armazenamento de MIC, que é um produto intermediário da produção do inseticida Sevin, reagindo de forma exotérmica e levando a uma reação sem controle. As hipóteses principais para entrada de água são sabotagem ou vazamento de água do processo de lavagem das tubulações, devido procedimentos não serem cumpridos, como a falta de anteparos nas válvulas para bloquear a passagem de água caso tenha um problema na selagem da válvula.

Outros vários motivos foram levantados por Kletz (2001), tais como:

- Falta de limpeza dos tubos, causando entupimento total;
- Medidor de pressão dos tanques com defeito;
- Desligamento do sistema de refrigeração para diminuir custos;
- Lavador de gases desligado para manutenção;
- Desativação da torre *flare*, que faz a queima de gases residuais para evitar emissão direta na atmosfera;
- Método de reação com produtos intermediários perigosos (MIC);
- Alto estoque de um produto intermediário altamente mortal;
- Localização da planta não favorável;
- *Setpoint* do alarme de temperatura alta estava muito elevado.

O aumento de temperatura levou a um aumento de pressão do tanque, em que houve o rompimento do disco de ruptura e levou a abertura da válvula de segurança direcionando o conteúdo do tanque para um lavador de gases, que estava desativado, possibilitando a liberação do produto para a atmosfera.

2.4 Polímeros

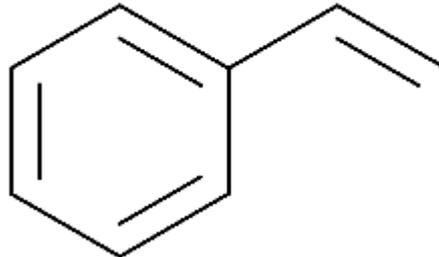
Os polímeros são substâncias formadas pela repetição de um ou várias espécies em sua cadeia, conhecidos como monômeros, de tamanho suficiente para formar uma macromolécula, que tem como característica o alto peso molecular, segundo Gauto e Rosa (2011). Polímeros podem ser caracterizado por dois tipos principais:

- Homopolímero: Formando por somente um tipo de monômero;
- Copolímero: Formado por dois tipos de monômeros;

Dentre os principais monômeros têm-se os derivados do ácido acrílico, tais como o acrilato de butila e acrilato de etila, dos derivados vinílicos, tais como o acetato de vinila e o cloreto de vinila, do ácido metacrílico e do estireno. Várias propriedades materiais dos polímeros podem ser alteradas pela adição ou remoção de um de seus monômeros. Todos os monômeros têm em comum ter dois ou mais pontos de reação, que normalmente é uma ligação dupla (insaturada) de carbonos que é rompida por meio de iniciadores, formando duas ligações simples (saturada) disponíveis (LAWRENCE; VLACK, 1970). A Figura 6 apresenta a molécula do estireno e a Figura 7 do ácido acrílico, ambos monômeros. Na Figura 8 tem-se a molécula do copolímero

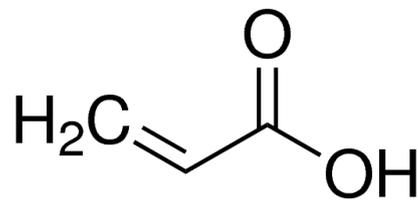
estireno-acrílico, formado pela reação de polimerização entre o estireno e o ácido acrílico.

Figura 6 - Molécula estireno



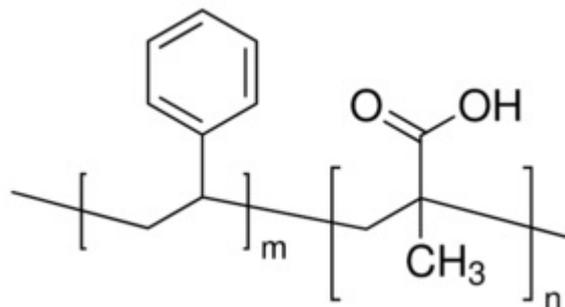
Fonte: (ESTIRENO, 2020)

Figura 7 – Molécula ácido acrílico



Fonte: (ÁCIDO...,2022)

Figura 8 - Copolímero estireno-acrílico



Fonte: (FILE:COPOLÍMERO..., 2020)

Dentro os iniciadores disponíveis os principais são os peróxidos orgânicos, pois são a melhor fonte de radicais livres. A formação de radicais livre é feita pela

decomposição do peróxido, devido temperatura. Ácidos, bases fortes e agentes redutores podem acelerar a decomposição (FERNANDES; LONA, 2004).

A reação de polimerização pode ser classificada entre polimerização por adição ou por condensação.

2.4.1 Polimerização por adição

Nesse tipo de polimerização, os monômeros se ligam por meio da ruptura das ligações insaturadas do carbono e formação das ligações simples entre os monômeros, devido ataque do radical livre, sem a formação de subprodutos (LAWRENCE; VLACK, 1970). A reação é acelerada pela presença de calor e iniciador.

Esse tipo de reação é aplicado na polimerização em emulsão, em que o monômero (gota) é misturado com solvente (geralmente água) por meio de tensoativos e o polímero formado fica disperso sob a forma de partículas coloidais, estabilizadas pelo tensoativo, sendo o iniciador é solúvel no meio.

Durante a polimerização em emulsão o monômero migra da gota para a partícula de polímeros, aumentando gradualmente o tamanho de partícula e conseqüentemente a massa molar. No final da reação, todo monômero é consumido e só permanece polímero e solvente no reator (FERNANDES; LONA, 2004).

Dentre as principais aplicações da polimerização em emulsão tem se a fabricação das resinas acrílicas, que são amplamente utilizadas na formulação de tintas imobiliárias e massas para o mercado da construção civil. Os polímeros dispersos na solução aquosa se unem e foram um filme resistente, por meio da evaporação da água, em um processo conhecido com coalescência. (Fonte: <https://tintasepintura.pt/glossario/coalescencia/>).

2.4.2 Polimerização por condensação

Esse tipo de polimerização é caracterizado pela reação de duas moléculas diferentes e formação de uma molécula que não polimeriza e um subproduto, geralmente água. Não é necessária a presença de ligação dupla entre carbonos (GAUTO; ROSA, 2011).

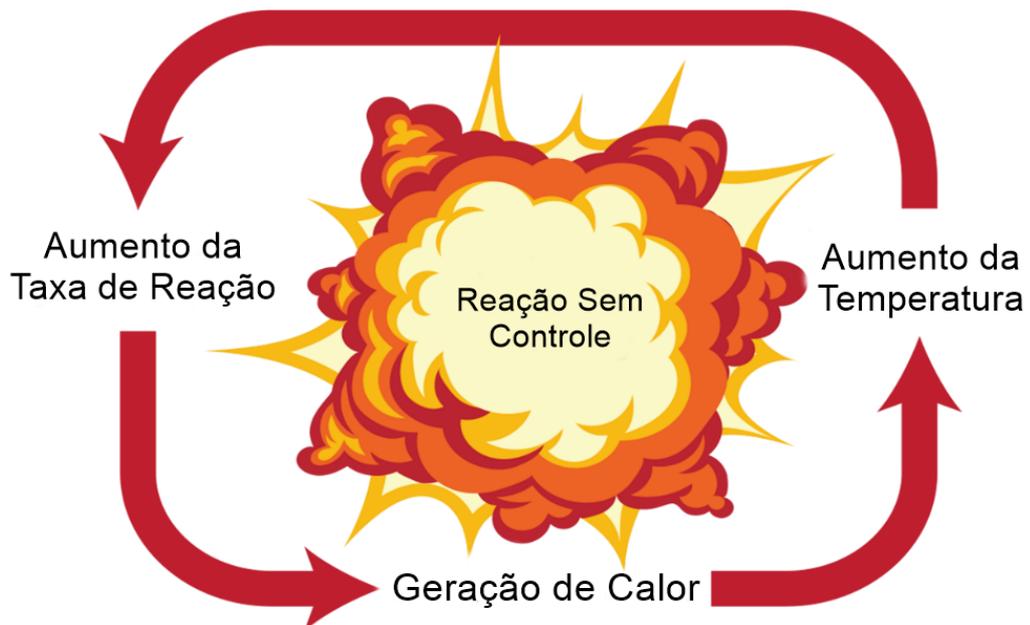
2.5 Reações sem controle

Reações sem controle são caracterizadas pela formação de produtos em alta velocidade, produzindo calor que pode levar a explosão ou outros riscos. As reações de polimerização possuem essa característica, onde o calor produzido deve se dissipar por resfriamento. Quando maior a concentração de monômero, mais forte é a reação. Ações preventivas podem ser tomadas como a instalação de solução inibidora que diminui a taxa de reação, e dispositivo de emergência que abre automaticamente com o aumento da pressão (PAPIEWSKI, 2017).

Em reações exotérmicas, a falha no sistema de resfriamento resulta em aumento rápido da temperatura, resultando em taxas de reação maiores e alta liberação de energia, configurando uma reação sem controle. Reações paralelas de decomposição também ocorrer liberando subprodutos que podem ser tóxicos.

A Figura 9 apresenta o ciclo autossustentado das reações sem controle. O aumento da temperatura causa o aumento da taxa de reação que gera mais calor e consequentemente aumenta mais ainda a temperatura, levando a um cenário crítico.

Figura 9 - Cadeia de eventos de reações sem controle



Fonte: (DUTTA; BELLAIR, 2022)

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as simulações de temperatura e pressão máxima.

3.1 Estudo de caso: reação de polimerização

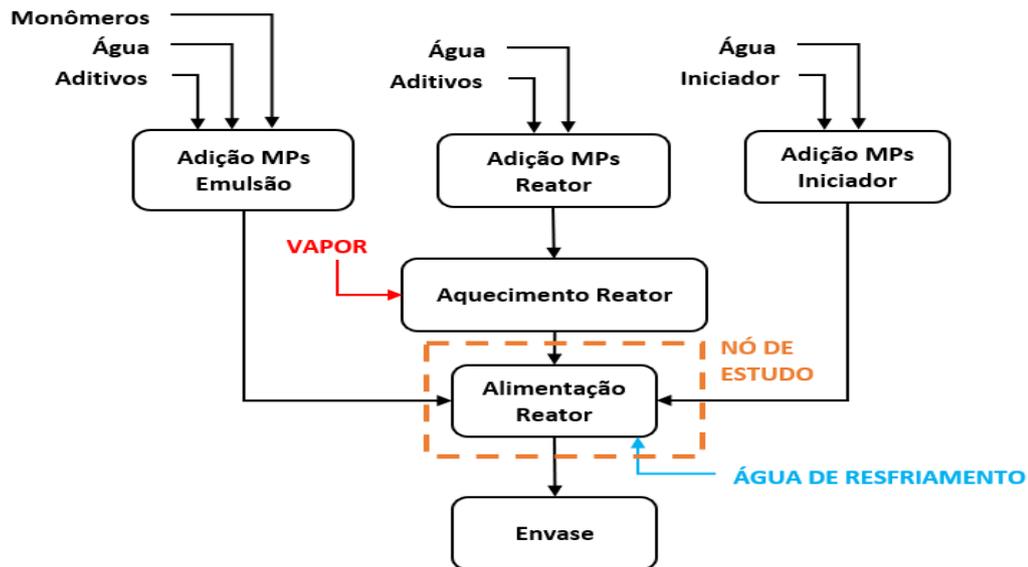
O estudo de caso realizado neste trabalho é a aplicação da metodologia HAZOP em um processo de polimerização, com foco no reator, buscando os desvios do processo que possam levar a cenários catastróficos devido uma reação sem controle. A reação de estudo será uma polimerização de monômeros estireno e acetato de vinila em base água para produção de uma resina vinil-acrílica.

3.2 Descrição do processo

A polimerização dos monômeros estireno e acetato de vinila se dá primeiramente pelo carregamento dos monômeros, água e aditivos em um vaso com agitação para formação da emulsão. Após isso são misturados iniciador e água no vaso de iniciador. Em seguida são adicionados água e aditivos no reator, que é aquecido até 60 °C com uso de vapor, em que essa temperatura deve ser mantida durante todo processo. A Figura 10 ilustra um diagrama de blocos do processo.

Com todas as matérias-primas carregadas são alimentadas a solução do vaso de emulsão e do vaso de iniciador no reator durante 4 horas, com controle de vazão e temperatura. Durante a alimentação a reação de polimerização acontece, liberando calor, que deve ser removido por meio de água de resfriamento, circulando por uma serpentina externa, para manter a temperatura no *setpoint* (ponto ajustado) do processo (60 °C). A análise de risco será feita exatamente nessa etapa do processo.

Figura 10 - Diagrama de blocos do processo



Fonte: O autor

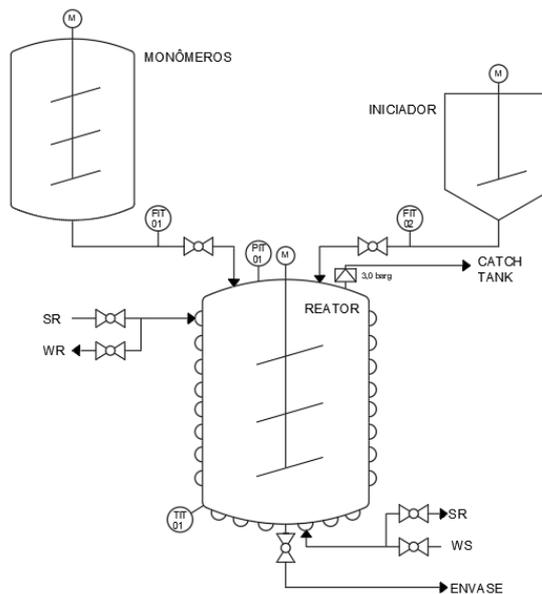
3.2.1 Fluxograma de processo

A Figura 11 descreve o fluxograma simplificado do processo, com os vasos de monômeros, iniciador e reator. O vaso de monômero possui um agitador que promove a homogeneização da água com os monômeros. O iniciador também dispõe de um agitador para ajudar na solubilização do iniciador. Por último, temos o reator que possui serpentina externa conectada a água (WS e WR) e vapor (SS e SR), para resfriamento e aquecimento, respectivamente. O reator também possui instrumentos para medição de pressão e temperatura, PI-01 e TI-01, um disco de ruptura para pressão de 3,0 bar direcionado um *catchtank* (tanque de contenção) e um agitador. Para controle de vazão da alimentação são utilizados os medidores de vazão FT-01 e FT-02, para monômeros e iniciador, respectivamente, e válvulas manuais.

Em um processo semi-batelada, os reagentes (mistura de monômeros) são alimentados ao longo do tempo, com determinada vazão, numa mistura aquecida no reator. Ao longo da alimentação é liberada energia da reação que deve ser removida por meio de água de resfriamento na serpentina do reator, para manter a temperatura constante. Segundo Fogler (2009, p. 17) reatores semi-bateladas "tem as vantagens de controlar a temperatura, pela regulação da vazão de alimentação". Essa estratégia de produção é bastante explorada na produção de resinas devido à alta quantidade de energia liberada nesse tipo de reação. Caso a reação fosse do tipo batelada, toda

energia seria liberada de uma só vez, necessitando de um sistema de resfriamento muito robusto ou até inexistente, tornando a produção não viável economicamente.

Figura 11 - Fluxograma do processo



Fonte: O autor

3.2.2 Reagentes

Para obtenção de um produto com determinadas características foi definido uma fórmula genérica, mas com valores próximos aos praticados na indústria, que pode ser utilizada para estudo das variáveis do processo e simulações de processos de polimerização. Esta fórmula teria como produto uma resina estireno-vinílica. Na Tabela 4 tem-se a massa (W) dos reagentes utilizados no processo, para um lote de 10000 kg desse produto.

As únicas substâncias químicas que participam da reação de polimerização são os monômeros Estireno (EST) e Acetato de Vinila (ACV). O iniciador é responsável por formar o radical livre que começa a reação. A água atua como solvente e os aditivos como substâncias que melhoram a característica do produto final. Os dados físico-químicos dos reagentes estão na Tabela 5. Os campos não preenchidos não se aplicam.

Tabela 4 - Fórmula de produção

Item	Produto	W (kg)	Vaso	Wt (kg)
1	Estireno	2500	Emulsão	6000
2	Acetato de Vinila	2000		
3	Aditivos	450		
4	Água	1050		
5	Água	3200	Reator	3650
6	Aditivos	450		
7	Iniciador	20	Iniciador	350
8	Água	330		

Fonte: O autor

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos produtos

Produto	Hrx (KJ/KG mon)	Cp (KJ/Kg/°C)	MW (g/mol)
Estireno	668	1,76	104,15
Acetato de Vinila	1037	1,93	86,09
Aditivos	-	4,19	-
Água	-	4,19	18,01

Fonte: Brandrup, Immergut e Grulke (1999)

3.2.3 Parâmetros de processo

A Tabela 6 resume os parâmetros importantes de processo, vazão e temperatura, durante a alimentação, que são praticados na indústria e que influenciam diretamente a qualidade do produto final. A pressão é um indicativo de segurança.

Tabela 6 - Parâmetros do processo

Parâmetro	Valor
Temperatura	60 °C
Pressão	< 0,5 bar
Tempo de Alimentação	4 horas
Vazão de Alimentação Monômeros	25 kg/min
Vazão de Alimentação Iniciador	1,46 kg/min

Fonte: O autor

3.2.4 Parâmetros de equipamento

O reator foi projetado para operar com no máximo com 6 bar de pressão, suficiente para suportar as condições do processo. Por segurança, foi instalado um disco de ruptura especificado para 3 bar com parâmetros definidos na Tabela 7.

Segundo Crowl e Louvar (2001), discos de ruptura são dispositivos de alívio de pressão de vasos. Eles são projetos para romper em pressão bem abaixo da pressão de projeto do reator e acima da pressão de operação. Sua vantagem é que custa mais barato que válvula de alívio. Sua desvantagem principal é que após ser rompido, ele necessita ser trocado.

Tabela 7 - Parâmetros do equipamento

Parâmetro	Valor
Pressão de Projeto	6 bar
Pressão Disco de Ruptura	3 bar

Fonte: O autor

3.3 Modelagem

Neste tópico foram definidos os equacionamentos necessários para realização da simulação da temperatura e pressão máxima do reator.

3.3.1 Temperatura

A modelagem do sistema de estudo foi feita por meio de balanço de energia. Segundo (KORETSKY, 2007, p. 30), "a variação de energia do sistema tem que ser igual à energia transferida através das suas fronteiras com as vizinhanças", ou seja, a energia é transferida como calor, trabalho ou energia devido massa fluindo para dentro ou para fora do sistema. No processo de estudo, o sistema ganha energia devido calor gerado pela reação e pela entrada de produtos ao longo do tempo no reator, e perde energia por troca térmica com água de resfriamento na serpentina. A equação (1) descreve que o saldo entra os ganhos e perdas de energia do sistema é o "acumulo".

$$[ACÚMULO] = [ENTRADA] - [SAÍDA] + [CALOR] + [TRABALHO] \quad (1)$$

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{entrada} M_i(\hat{H} + \hat{E}_c + \hat{E}_p)_i - \sum_{saida} M_i(\hat{H} + \hat{E}_c + \hat{E}_p)_i + \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{W}_p \quad (2)$$

Na equação (2), o fluxo de saída dos produtos é zero e o trabalho de eixo (\dot{W}_s) e trabalho de pistão (\dot{W}_p) pode ser desprezada. Segundo Fernandes e Lona (2004), “frente ao tamanho da energia interna dos componentes, as energias cinética e potencial podem ser desconsideradas”, ou seja, \hat{E}_c e \hat{E}_p são iguais a zero. Na equação (1), o termo “calor” representa o calor gerado pela reação (\dot{Q}_{rx}) e o calor removido por resfriamento (\dot{Q}_{ws}).

$$\frac{dE}{dt} = \sum W_i \hat{H}_i + \dot{Q}_{rx} + \dot{Q}_{ws} \quad (3)$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} = \sum_i W_i C_{p_i} T_i + w_E X \overline{\Delta H_{rx}} + \dot{Q}_{ws} \quad (4)$$

Segundo a equação (4), o termo do calor gerado pela reação (\dot{Q}_{rx}) é o produto entre a massa de emulsão que entra no reator (w_E) pela conversão da reação (X) e pelo calor de reação médio ($\overline{\Delta H_{rx}}$) da emulsão, calculado pela equação (5), onde w_{EST} e w_{ACV} é a fração mássica de estireno e acetato de vinila na emulsão, respectivamente. A conversão foi considerada 100%.

$$\overline{\Delta H_{rx}} = w_{EST} \Delta H_{rx_{EST}} + w_{ACV} \Delta H_{rx_{ACV}} \quad (5)$$

O calor específico médio do reator é variável com o tempo e calculado pela equação (6), onde W_i é a massa do composto “i” no reator e C_{p_i} é o calor específico da substância “i”. O termo W_T é a massa total do reator

$$\overline{Cp} = \frac{\sum W_i C_{p_i}}{W_T} \quad (6)$$

O calor removido por resfriamento é função do coeficiente global de temperatura (U), da área de troca térmica do sistema e da diferença de temperatura média logarítmica (LMTD) entre os produtos e a corrente de água de resfriamento. Segundo Rosa e Júnior (2017), “ U ” é função dos mecanismos de condução e convecção. Esses mecanismos dependem dos números adimensionais de Reynolds (Re), Prandtl (Pr) e Nusselt (Nu) que dependem principalmente das propriedades físicas das substâncias e da característica estrutural da troca térmica do sistema (camisa, serpentina helicoidal, espessura da parede do reator etc.).

Para efeitos simplificadoros, foi considerada uma taxa de troca térmica constante e suficiente para manter a temperatura do processo em condições normais de operação.

A temperatura máxima do reator pode ser calculada pela equação (7):

$$T_{m\acute{a}x} = \frac{\dot{Q}}{W_T C_p} \quad (7)$$

3.3.2 Pressão

No equilíbrio de fases temos que as fugacidades dos mesmos componentes na fase líquida e vapor são iguais segundo (KORETSKY, 2007). Se o caso de estudo tiver pressões baixas, forças intermoleculares parecidas e componente puro, podemos utilizar a equação (8), também conhecida como lei de Raoult, para estimar a pressão máxima do sistema no equilíbrio. O termo y_i e x_i são as frações molares do componente “i” na fase vapor e líquida, respectivamente.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (8)$$

No processo em estudo foi considerado que a conversão é 100%, então no equilíbrio, temos que a fração molar na fase vapor é apenas referente a água, pois todo monômero reagiu para formação do polímero. Por fim, durante a reação a fração molar de água na fase líquida varia com o tempo de alimentação, porém, como a massa molar dos polímeros ser muito maior em grandeza do que a massa molar da água, tem-se que a fração molar da água será muito próximo de 1.

O termo P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente “i”, que depende somente da temperatura do sistema. A equação (9) é utilizada para o cálculo da pressão de saturação, também conhecida como equação de Antoine, em que a pressão é em Bares e a temperatura em Kelvin (KORETSKY, 2007). Os outros parâmetros necessários para o cálculo estão na Tabela 8.

$$\ln(P_i^{sat}) = A - B/(T + C) \quad (9)$$

A pressão máxima que o reator pode atingir é calculada por meio da equação (10).

$$P = P_{H_2O}^{sat} \quad (10)$$

Substituindo a equação (9) em (10) tem-se a equação (11), em que a vemos a relação explícita da pressão com a temperatura do reator.

$$P_{m\acute{a}x} = e^{A - \frac{B}{T+C}} \quad (11)$$

Tabela 8 - Parâmetros da equação de Antoine

Parâmetro	Valor
A	11,6834
B	3816,44
C	-46,13

Fonte: Koretsky (2007).

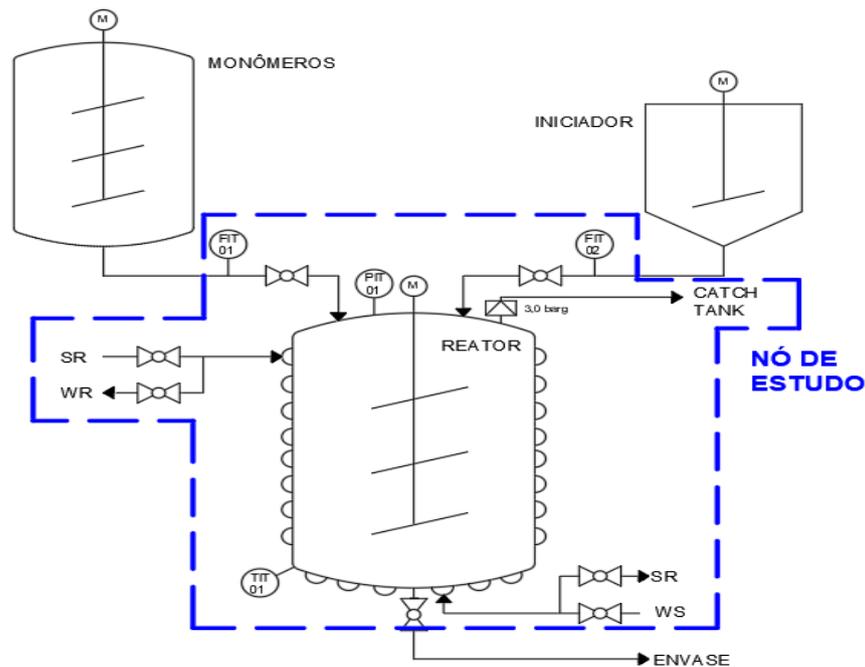
3.4 Aplicação HAZOP

Na Figura 12 segue o fluxograma do processo utilizado para aplicação do HAZOP, com o nó de estudo destacado. As variáveis de maior interesse no processo e que impactam mais na segurança são a vazão de alimentação dos monômeros e a temperatura do reator, que assim são mais exploradas no estudo.

Pela análise da Figura 12 observa-se que todo processo é conduzido de forma manual. Operações manuais são mais suscetíveis a erros devido ao fator humano. A falta de atenção e deslizes acontecem até mesmo com operadores treinados e motivados. Estes sabem como proceder, mas simplesmente esquecem (KLETZ, 2001).

O apêndice A apresenta a planilha com a aplicação do método HAZOP. Nos próximos tópicos serão exploradas cada desvio do processo.

Figura 12 - Fluxograma com nó de estudo



Fonte: O autor.

3.4.1 Vazão de alimentação

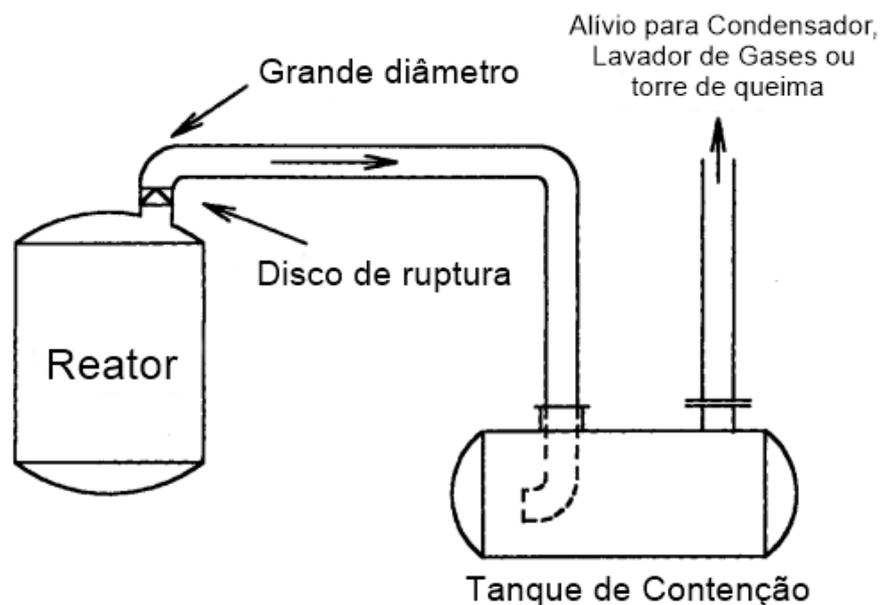
Analisando a Figura 12, o operador dispõe de um medidor de vazão (FIT-01) e uma válvula manual para controle do tempo de alimentação. O operador abre ou fecha mais a válvula, conforme o valor informado no medidor de vazão, corrigindo a vazão do processo.

Uma vazão muito baixa ou nula não acarretará em problemas com a segurança do processo, mas somente perda de qualidade do produto.

Uma vazão alta de alimentação poderá causar a perda de controle da reação, devido à alta liberação de energia em um curto espaço de tempo, não sendo possível resfriar o reator, com aumento da temperatura e da pressão no reator. As consequências desse evento podem ser vazamentos por flanges, boca de visita do reator, formação de nuvem tóxica no ambiente, incêndio, explosão e mortes. Para esse cenário, foi identificado a máxima severidade possível (F5), que é a morte de colaboradores devido explosão, incêndios e nuvem tóxicas. A frequência desse cenário é relativamente elevada (F4), pois o processo é totalmente manual. O risco encontrado foi “crítico”, necessitando de ações emergenciais para operar com segurança.

Como salvaguarda principal o sistema possui um disco de ruptura com pressão de rompimento em 3,0 bar, procedimentos operacionais sobre a maneira de realizar a alimentação e um transmissor de temperatura e de pressão, que mostram para o operador essas variáveis durante o processo. Na Figura 13, tem-se uma representação de um reator com disco de ruptura, que rompe quando a pressão ultrapassa a resistência do disco, impedindo vazamentos, explosão do vaso e direcionando o conteúdo para um tanque de contenção de forma segura.

Figura 13 – Disco de ruptura



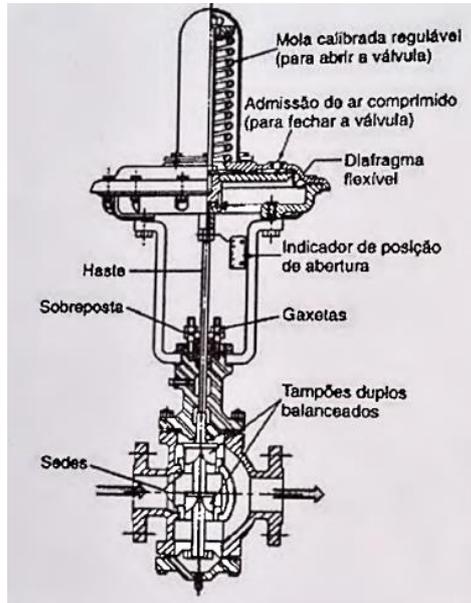
Fonte: Crowl e Louvar (2001).

Como o principal problema encontrado foi o processo manual, tem-se como ação a automação do processo de alimentação por meio de instalação de válvula de controle na linha de transferência que se comunique com o medidor de vazão, sempre corrigindo automaticamente a vazão de alimentação no *setpoint* do processo. Um alarme de temperatura e pressão alta também são necessários para indicar a perda de controle do reator. Na Figura 14 tem-se um exemplo de válvula globo com todos os componentes necessários para controle automático de vazão.

Por último, se faz necessário uma inspeção periódica do disco de ruptura, pois pode haver acúmulo de produtos ao longo do tempo, alterando a pressão de ruptura do disco. A calibração periódica da válvula de controle e transmissores de pressão e

temperatura também é necessária, com o objetivo de minimizar as incertezas quanto o controle, garantindo a precisão do equipamento.

Figura 14 – Válvula de controle



Fonte: Gauto e Rosa (2011).

3.4.2 Vazão de água de resfriamento

Durante o processo de alimentação, é necessária remoção de calor do reator por meio de água de resfriamento na serpentina, para manter a temperatura constante. Esse processo é feito por meio de abertura de válvulas manuais.

Se houver pouca ou nenhuma vazão de água de resfriamento, devido ao erro operacional, entupimento da tubulação ou bomba de água de resfriamento com defeito, teríamos um cenário de reação sem controle, com aumento logarítmico da temperatura e exponencial da pressão no reator, ainda mais crítico que o primeiro cenário.

Para esse cenário também foi identificado a máxima severidade possível (F5), que é a morte de colaboradores devido explosão, incêndios e nuvem tóxicas. A frequência desse cenário é relativamente alta (F4), pois o processo é totalmente manual. O risco encontrado foi “crítico”, necessitando de ações emergenciais para operar com segurança.

As salvaguardas identificadas são as mesmas do cenário anterior, com exceção de não haver medição da vazão de água de resfriamento. O operador pode acionar a válvula normalmente, mas se a tubulação estiver obstruída ou se a bomba

da água de resfriamento não estiver funcionando, não haverá vazão de água na serpentina.

Como recomendações, têm-se a automação do controle de temperatura do reator com instalação de válvulas automáticas na entrada e saída da serpentina no reator, com o objetivo de manter a temperatura do reator no *setpoint*, controlando a vazão de água. A instalação de um fluxostato na entrada de água da serpentina também se faz necessária. Esse instrumento atua quando há falta de fluxo, mandando um sinal elétrico para um alarme ou até mesmo parando a alimentação para não haver perda de controle. A inspeção periódica do fluxostato é necessária, assim como a calibração das válvulas de controle.

3.4.3 Concentração de monômeros

Em uma reação química exotérmica, quanto maior a quantidade de reagentes, maior a quantidade de energia liberada, portanto, o aumento da concentração de monômeros também é um cenário crítico. A emulsão é formada por monômeros, água e aditivos, onde somente os monômeros participam ativamente da reação de polimerização.

Os reagentes são colocados em embalagens com o nome e quantidade e são bombeados para o vaso de emulsão pelo operador, conforme descrição do processo, feito de forma manual. Caso o operador carregue a mais a quantidade de reagente pode haver um cenário parecido com os que foram levantados anteriormente, sendo a única salvaguarda existente os procedimentos operacionais.

Como recomendação tem-se a automação do sistema de dosagem dos reagentes principais, como água e monômeros, por meio de tubulação, bomba de transferência, válvulas automáticas e medidor de vazão, onde a fórmula de produção estaria cadastrada no sistema de controle e a adição seria de forma automática. Para checagem das quantidades adicionadas também é necessário a instalação de medidor de nível do vaso de emulsão, para checagem das matérias-primas carregadas.

3.5 Simulação

A simulação da reação foi feita no software EXCEL versão 2019, a partir da definição das equações básicas para o cálculo da temperatura e pressão máxima, das condições iniciais, fórmula e processo.

Todos os cenários críticos identificados na análise HAZOP foram avaliados. Os resultados foram fornecidos por meio da simulação variando-se os parâmetros vazão de alimentação e concentração de monômeros, de forma separadamente. Na Tabela 9 estão os desvios da vazão e tempo de alimentação e na Tabela 10 na concentração de monômeros.

Tabela 9 – Desvios no tempo de alimentação

Desvio	Tempo de Alimentação (min)	Vazão de Alimentação (kg/min)
1 x	240	25
2 x	120	50
4 x	60	100
6 x	40	150
8 x	30	200

Fonte: O autor

Tabela 10 - Desvio concentração de monômeros

Cenário	Concentração Estireno	Concentração Acetato de Vinila
A	42%	33%
B	59%	33%
C	42%	51%
D	93%	0%
E	0%	93%

Fonte: O autor

As condições iniciais estão na Tabela 11, onde temos que os parâmetros referentes a emulsão e iniciador são constantes ao longo do processo, enquanto que no reator são variáveis.

Tabela 11 - Parâmetros iniciais

Parâmetro	Valor	Unidade
T Reator inicial	60	°C
Cp reator inicial	4,19	KJ/Kg/°C
Wt inicial	3650	Kg
T Emulsão	30	°C
Cp emulsão	2,42	KJ/Kg/°C
Vazão emulsão	25	Kg/min
T Iniciador	30	°C
Cp iniciador	4,19	KJ/Kg/°C
Vazão iniciador	1,46	Kg/min
Calor de reação médio	832	KJ/Kg mon
Taxa de resfriamento	13600	KJ/min

Fonte: O autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme as equações 7 e 11, as saídas das simulações são a temperatura e pressão do reator.

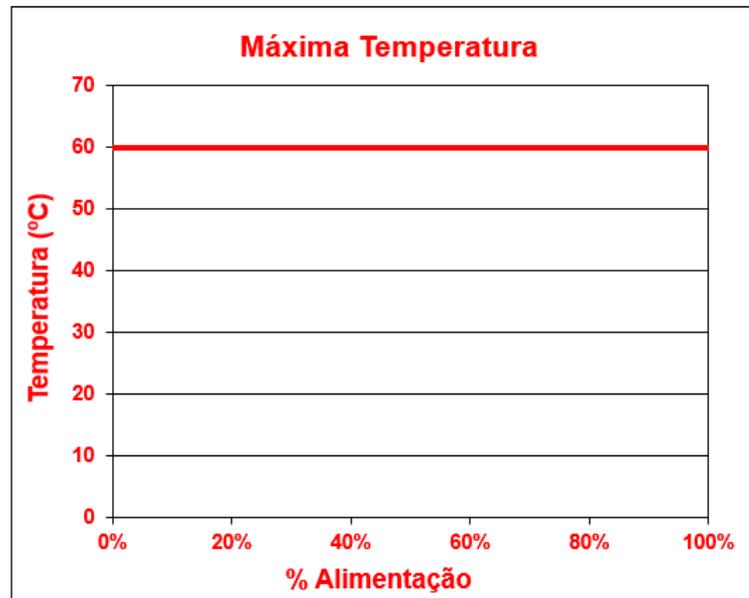
$$T_{m\acute{a}x} = \frac{\dot{Q}}{W_T C_p} \quad (7)$$

$$P_{m\acute{a}x} = e^{A - \frac{B}{T+C}} \quad (11)$$

Em um processo normal, sem nenhum desvio, é esperado que a temperatura máxima se mantenha em 60 °C e a pressão máxima em 0,2 bar durante toda a alimentação, demonstrado na Figuras 15 e Figura 16. A vazão de alimentação foi mantida constante durante todo processo (25 kg/min), assim como a taxa de resfriamento (13600 kJ/min).

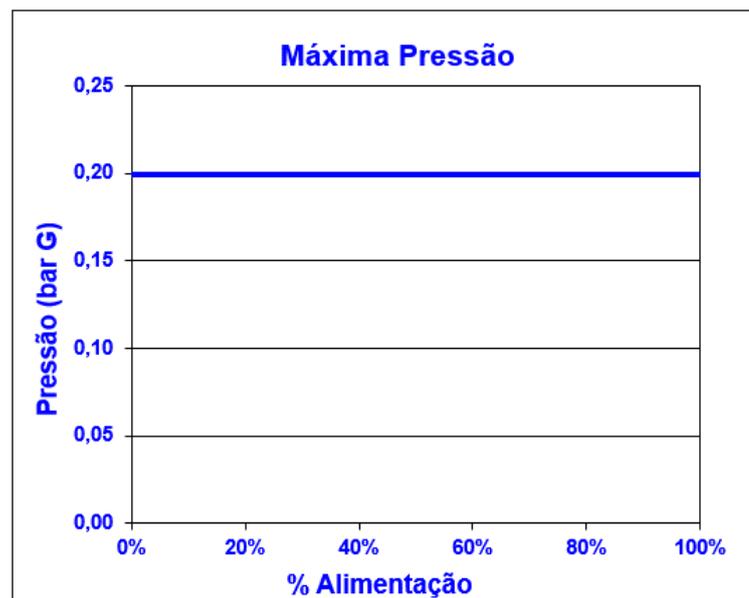
Na prática, essas variáveis não se mantem constante ao longo do processo, pois todo processo tem desvios, onde essas variações devem estar dentro de limites predefinidos. Em um processo automático, o sistema de controle está a todo tempo recebendo as informações das variáveis principais (vazão de alimentação, temperatura, pressão) e fazendo os ajustes necessários quase instantâneos para que o processo se mantenha estável. Em um processo manual, esse papel é do operador, onde o tempo de resposta é menor e mais sujeito a falha.

Figura 15 - Condição normal da temperatura



Fonte: O autor

Figura 16 - Condição normal da pressão



Fonte: O autor

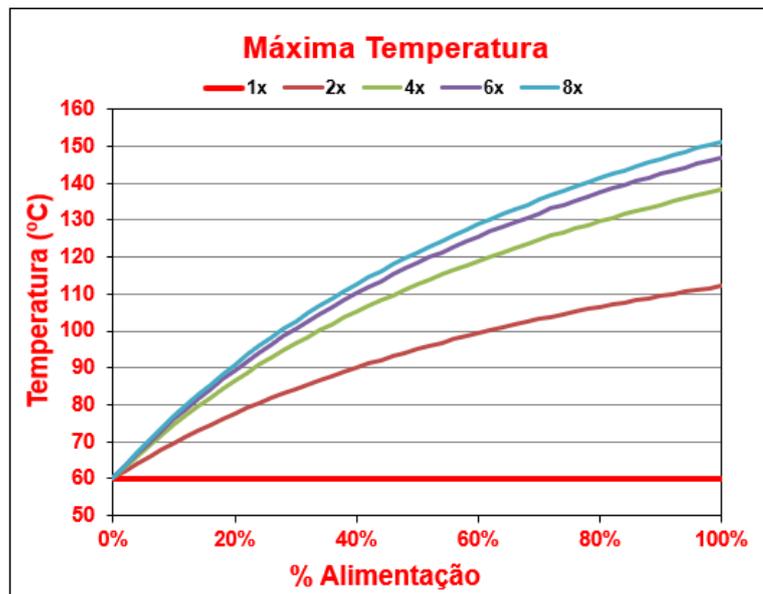
4.1 Vazão de alimentação

Na análise HAZOP foi estabelecido que uma vazão de alimentação maior pode ocasionar cenários catastróficos. Para avaliação da dimensão das consequências foi avaliado a variação da temperatura e pressão máximas com a vazão de alimentação.

A Figura 17 têm as várias curvas da temperatura, em °C, em função da porcentagem de alimentação para diferentes vazões de alimentação. Em um processo normal de alimentação de 240 minutos, a taxa de resfriamento é suficiente para manter a temperatura do reator constante, em 60 °C. Se foi feita a alimentação em 120 minutos, vazão duas vezes mais rápida, a temperatura máxima pode chegar até 112 °C. No cenário mais crítico, um tempo de alimentação de 30 minutos (oito vezes mais rápida) pode-se chegar até 151 °C, representado uma perda total do controle.

Quanto mais rápido for a alimentação, mais o sistema desvia do processo semi-batelada e aproxima do processo batelada, com a taxa de resfriamento tendo quase nenhum efeito no controle da temperatura.

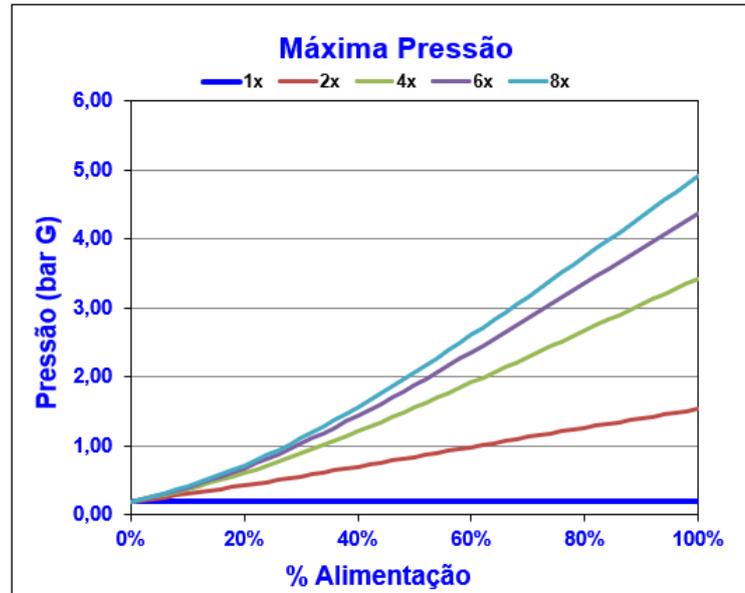
Figura 17 - Máxima temperatura devido desvio na vazão de alimentação



Fonte: O autor

A Figura 18 apresenta várias curvas da pressão máxima, em bar, com a porcentagem de alimentação para diferentes vazões de alimentação. Com o aumento da temperatura, tem-se o aumento exponencial da pressão. Em um processo com alimentação quatro vezes mais rápida a pressão pode chegar a 3,4 bar, suficiente para romper o disco de ruptura e toda pressão ser aliviada para o tanque de contenção. No cenário mais crítico, uma alimentação oito vezes mais rápida pode ser chegar a quase 5,0 bar, muito próximo da pressão de projeto do reator.

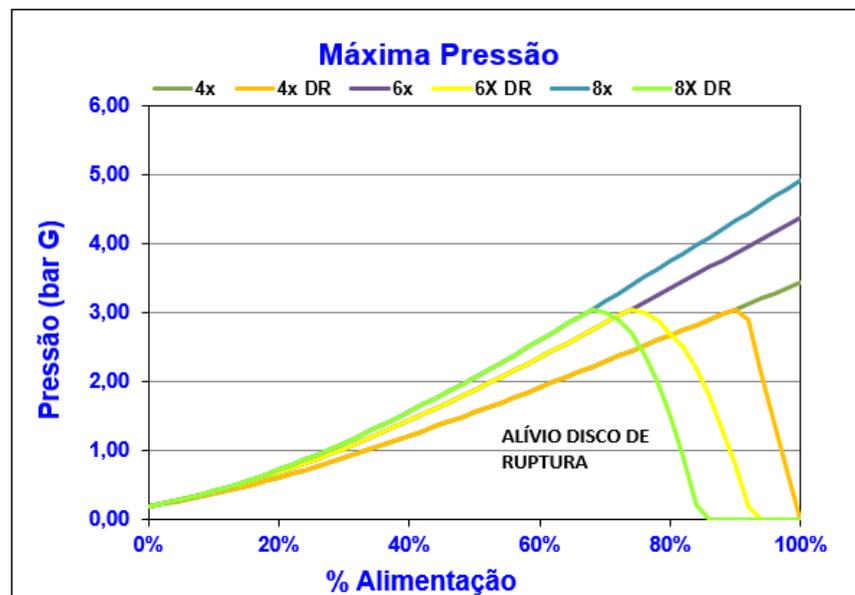
Figura 18 - Máxima pressão devido desvio na vazão de alimentação



Fonte: O autor

A Figura 19 demonstra a curva de pressão do reator com o alívio da pressão interna para o tanque de contenção. Há gradual diminuição da pressão devido o rompimento do disco de ruptura após a pressão do reator chegar em 3,0 bar.

Figura 19 - Máxima pressão com alívio



Fonte: O autor

A Tabela 12 resume os resultados encontrados para as simulações.

Tabela 12 – Resultados simulação do desvio da vazão de alimentação

Varição	Tempo de Alimentação (min)	Temperatura Máxima (°C)	Pressão Máxima (bar)
1 x	240	60	0,20
2 x	120	112	1,54
4 x	60	138	3,43
6 x	40	147	4,37
8 x	30	151	4,92

Fonte: O autor

4.2 Vazão de água de resfriamento

O cenário de perda total da capacidade de resfriamento do reator, devido a uma falha operacional ou falha na disponibilidade de água de resfriamento é o pior cenário encontrado, onde a temperatura pode alcançar os maiores valores.

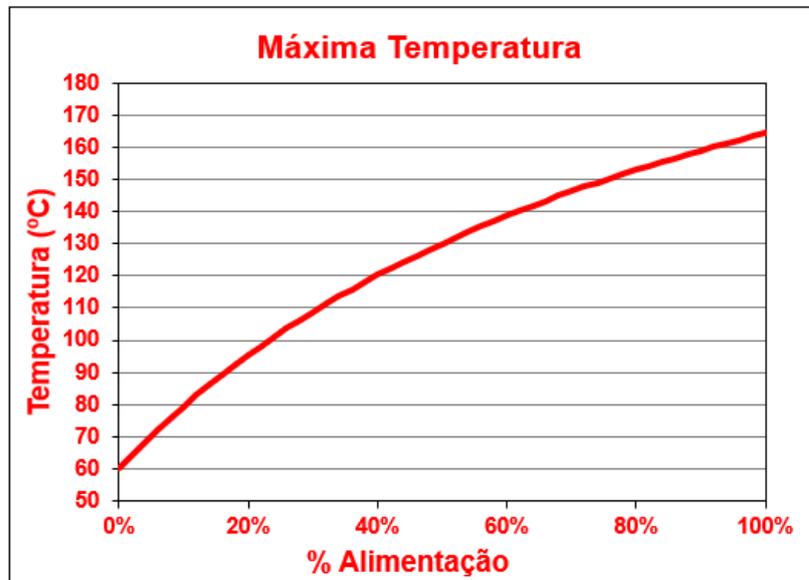
A Figura 20 demonstra a curva logarítmica da temperatura em função da porcentagem de alimentação. Tem-se que a temperatura pode alcançar até 164 °C no final do processo. Em temperaturas muito altas, reações paralelas podem ocorrer, liberando componentes tóxicos e aumentando ainda mais a severidade do cenário.

Com a falta de refrigeração, a estratégia de produção em batelada alimentada para controle de temperatura não faz mais sentido, pois a reação vai chegar no seu ápice de toda forma, não importando o tempo de alimentação, que é o caso do tipo batelada.

A Figura 21 tem-se a curva exponencial da pressão com o percentual de alimentação. Nesse cenário pode-se chegar à pressão máxima de quase 7,0 bar, maior do que a pressão de projeto do reator, onde as chances de mortes são muito altas.

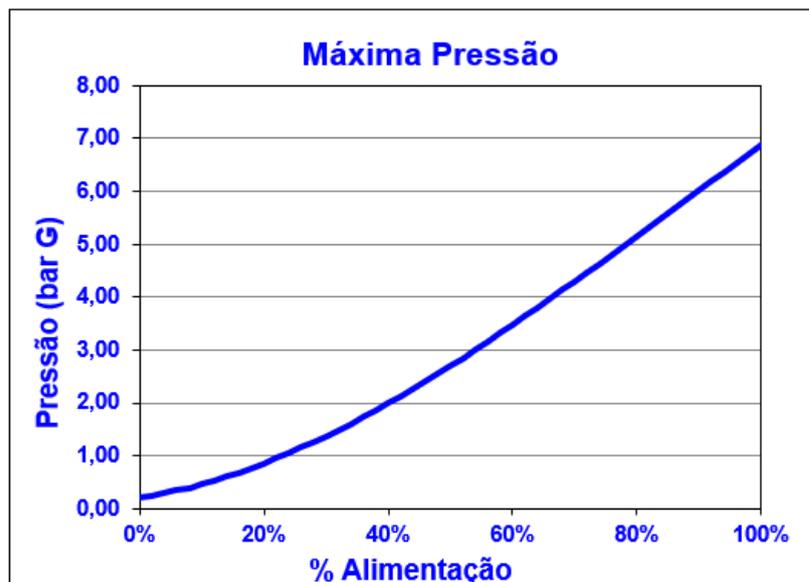
Mesmo com o rompimento do disco de ruptura em 3,0 bar, o risco de explosão ainda é iminente. Em reações sem controle, o ganho de energia devido a reação aumenta a taxa de reação ainda mais, de forma que a vazão de descarga do disco de ruptura pode não ser suficiente para aliviar o reator, devido o ganho rápido de pressão.

Figura 20 - Máxima temperatura devido à falta de resfriamento



Fonte: O autor

Figura 21 - Máxima pressão devido falta de resfriamento



Fonte: O autor.

4.3 Concentração de monômeros

A concentração dos monômeros da emulsão afeta diretamente a quantidade de energia liberada na reação. Foram avaliados cinco cenários variando-se a concentração de estireno e de acetato de vinila de forma a entender quais as consequências de cada desvio.

O cenário A é o processo normal, que serve de base para avaliação dos outros. O cenário B tem-se que a água que deveria ter entrado na emulsão (1050 kg) foi substituída por estireno. O cenário C foi o oposto, a água foi substituída por acetato de vinila. O cenário D, ambos água e acetato de vinila foram substituídas por estireno e o cenário E o acetato de vinila que entrou no lugar da água de estireno.

A Tabela 13 resume os resultados encontrados. Têm-se que o cenário C e E, onde o acetato de vinila entrou em excesso, foi o mais crítico, com maior ganho de temperatura e pressão, pois o acetato de vinila possui entalpia de reação 55% maior que o estireno.

Os resultados encontrados do cenário A e D foram muito parecidos. A energia liberada devido a entrada em excesso de estireno não compensou a falta da água e acetato de vinila.

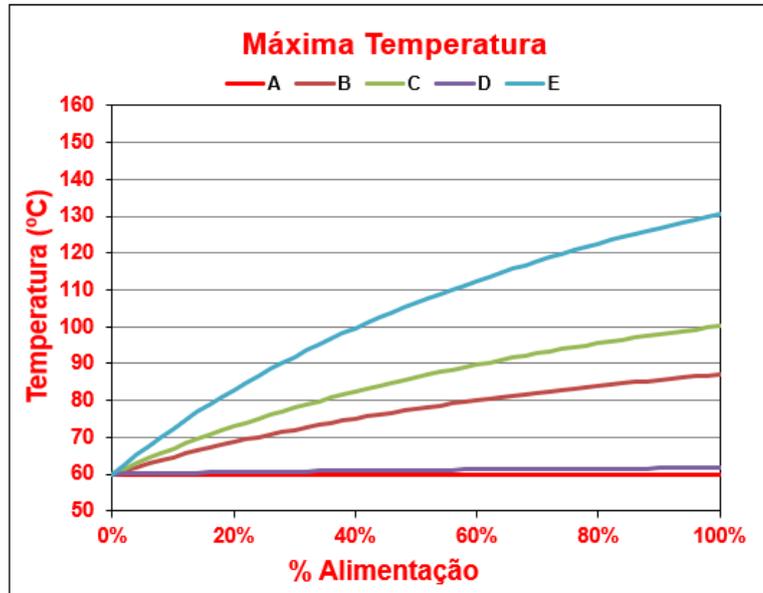
Tabela 13 – Resultados simulação da falta de resfriamento

Desvio	Concentração Estireno	Concentração Acetato de Vinila	Temperatura Máxima (°C)	Pressão Máxima (bar)
A	42%	33%	60	0,20
B	59%	33%	87	0,63
C	42%	51%	100	1,02
D	93%	0%	62	0,22
E	0%	93%	131	2,75

Fonte: O autor

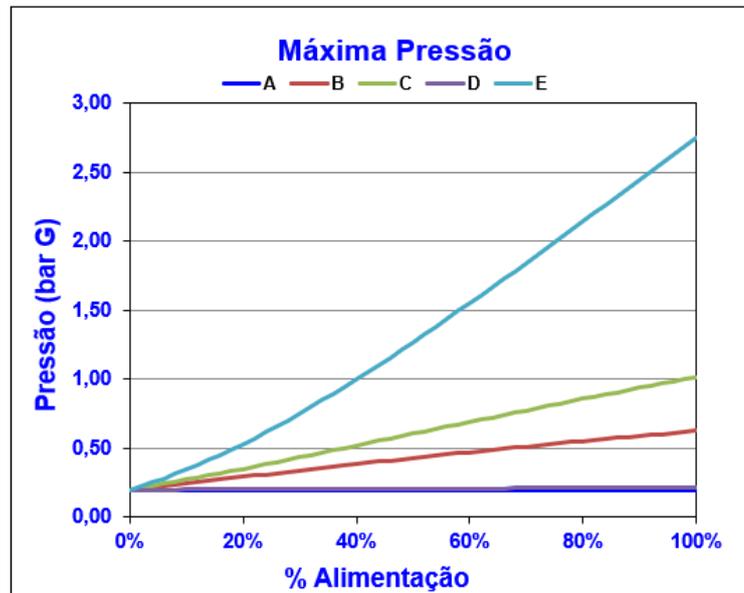
As Figuras 22 e 23 mostram as curvas da temperatura e pressão máxima, respectivamente, em função da porcentagem de alimentação. A curva da pressão máxima do cenário E é muito superior as demais, mas não é suficiente para haver rompimento do disco de ruptura.

Figura 22 - Máxima temperatura devido desvio na concentração de monômeros



Fonte: O autor

Figura 23 - Máxima pressão devido desvio na concentração de monômeros



Fonte: O autor

5 CONCLUSÃO

A análise de risco do processo de polimerização, com a aplicação das palavras-chaves em cada parte do fluxograma, foi possível a identificação dos cenários catastróficos.

Os resultados obtidos da simulação da temperatura e pressão máxima foram importantes para validação dos cenários levantados na análise de risco, sendo possível quantificar qual seria a magnitude do desvio processo. Essa validação pode direcionar melhor as ações para evitar e conter o acidente, de forma a projetar equipamentos e instrumentos que sejam robustos o suficiente para suportar os cenários mais críticos.

Na avaliação da temperatura com a porcentagem de alimentação foi possível observar o aumento rápido da temperatura das reações de polimerização, revelando a necessidade de se utilizar o sistema de batelada alimentada, com controle rígido da vazão de alimentação, para controle da temperatura do reator por meio de resfriamento. Essas duas variáveis são cruciais para segurança do processo e qualidade do produto final. Uma falha operacional pode levar a temperatura alcançar até 164 °C e pressão de quase 7,0 bar.

A concentração de monômeros também se mostrou um fator importante. O erro operacional na adição dos monômeros pode levar a cenários de reação sem controle, mas que podem ser contornados por meio da automação das dosagens, procedimentos operacionais e instrumentos de medição.

Por fim, esses resultados confirmam a alta severidade dos cenários e justificam as contenções existentes e ações tomadas para controle das reações de polimerização.

Pode se pensar em trabalhos futuros para realização de experimentos com o objetivo de validação dos resultados da simulação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁCIDO ACRÍLICO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2022. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%81cido_acr%C3%ADlico&oldid=63774002>. Acesso em: 29 out. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 31000: Gestão de Risco - Diretrizes**. Rio de Janeiro. 2018

BOZZETTO, Fernando Jorge. **Hazop na prática**. 2. ed. São Paulo, SP: Chiado Editora, 2019.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4. ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

COWLISHAW, Samuel. **Five Disasters Caused by Corrosion**. [S. l.], 31 jan. 2022. Disponível em: <https://www.pcmag.com/articles/109648-five-disasters-caused-by-corrosion>. Acesso em: 25 out. 2022.

CROWL, Daniel A.; LOUVAR, Joseph F. **Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.

DUNJÓ, Jordi; FTHENAKIS, Vasilis; VÍLCHEZ, Juan A.; ARNALDOS, Josep. Hazard and operability (HAZOP) analysis: A literature review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 173, p. 19-32, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-hazardous-materials/vol/173/issue/1>. Acesso em: 3 nov. 2022.

DUTTA, SOHAM; BELLAIR, ROBERT J. **Losing Your Heat Balance: Insights into Thermal Hazard Assessments**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2022/march/losing-your-heat-balance-insights-thermal-hazard-assessments>. Acesso em: 16 nov. 2022.

ESTIRENO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2020. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Estireno&oldid=59151024>>. Acesso em: 29 out. 2022.

FERNANDES, Fabiano A. N.; LONA, Liliane M. F. **Introdução à Modelagem de Sistema de Polimerização**. 1ª. ed. São Paulo, SP: Editora Booklink, 2004.

FILE:COPOLÍMERO acrílico-estireno.jpg. Wikimedia Commons, 2020. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Copol%C3%ADmero_acr%C3%ADlico-estireno.jpg&oldid=503636247. Acesso em: 29 out. 2022.

KORETSKY, Milo D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GAUTO, Marcelo Antunes; ROSA, Gilber Ricardo. **Processos e Operações Unitárias da Indústria Química**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Ciência Moderna, 2020.

GIOVANAZ, Daniel. **Maior crime industrial da história soma 600 mil vítimas e afeta 3ª geração na Índia**: Gás que vazou de uma fábrica de pesticidas estadunidense em 1984 contamina filhos e netos de sobreviventes. [S. l.], 19 mar. 2020. Disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2020/03/19/maior-crime-industrial-da-historia-soma-600-mil-vitimas-e-afeta-3-geracao-na-india>. Acesso em: 25 out. 2022.

KLETZ, Trevor. **Learning from Accidents**. 3. ed. UK: Taylor & Francis Ltd, 2001. 352 p.

LAWRENCE, H; VLACK, Van. **Princípios de ciência dos materiais**. 1. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda., 1970.

MATHUR, Umesh; BISWAS, Samarendra Kumar; HAZRA, Swapan Kumar. **Fundamentals of Process Safety Engineering**. 1. ed. New York: CRC Press, 2021.

PAPIEWSKI, John. **What Is Runaway Polymerization?**. [S. l.], 25 abr. 2017. Disponível em: <https://sciencing.com/runaway-polymerization-7556.html>. Acesso em: 16 nov. 2022.

ROSA, Vitor da Silva; JÚNIOR, Deovaldo de Moraes. Design of Heat Transfer Surfaces in Agitated Vessels. *In*: MURSHED, S M Sohel; LOPES, Manuel Matos. **Heat Exchangers - Design, Experiment and Simulation**. [S. l.]: Intechopen, 2017. cap. 3, p. 37-60.

