



ANÁLISE DE RISCOS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FENOL E ACETONA A PARTIR DO BENZENO E PROPENO

RISK ANALYSIS OF ACETONE AND PHENOL PRODUCTION PROCESS FROM BENZENE AND PROPENE

C. B. KABBACH¹, D. D. F. LUIS¹, G. C. SOALHEIRO¹, J. E. A. TAVARES¹, T. F. LEGGIERI¹, R. CONDOTTA¹ e M. P. A. MARIN^{1,*}

¹ Centro Universitário FEI, Departamento de Eng. Química, São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil

*Corresponding author: Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, CEP 09850-901, São Bernardo Campo-SP, Brasil, Phone: +55 11 4353-2900 (ext. 2169)
e-mail address: marimari@fei.edu.br (M. P. A. Marin).

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2018-01-23
Accepted 2018-02-25
Available online 2018-12-28

palavras-chave

Análise de Risco
Análise de Perigo
Processo Hock
HazOp

keywords

Risk Analysis
Hazard Assessment
Hock Process
HazOp

ABSTRACT

Process safety is a main concern in chemical and petrochemical industries nowadays. In this context, an applied hazard identification and risk assessment were performed in a hypothetical acetone plant based on the Hock process. The capacity of the plant was chosen according to Brazilian market conditions. Quantitative risk analysis for a few scenarios was carried out by using PhastRisk® software. As a result, equipment and pipelines were designed to meet process throughput as well as safety requirements. Some hazard properties of process stream, such as flammability and toxicity, were evaluated and their impact was taken into account in the plant. Based on a qualitative risk analysis, some recommendations to reduce incident probability were proposed. The quantitative approach also indicated the critical zone of impact, the radiation emitted and the toxic cloud dispersion that would take place from the leakage point. The results showed that the worst case scenario involved a leakage of acetone and propylene.

RESUMO

A Segurança em processos químicos e petroquímicos tem, atualmente, importância crescente para as indústrias. Por este motivo, aplicou-se métodos de identificação de perigos e análise de risco, tal como a Análise Preliminar de Perigo (APP) e do Estudo de Perigo e Operabilidade (HazOp) em uma planta hipotética de produção de acetona a partir de benzeno e propeno. A capacidade da planta foi escolhida de acordo com o mercado nacional. Foi realizado também uma análise quantitativa, com auxílio do software PhastRisk® para alguns cenários de possíveis acidentes. Foram projetados equipamentos e dutos compatíveis com a produção estipulada e as substâncias envolvidas foram avaliadas quanto aos quesitos inflamabilidade, toxicidade e outros parâmetros relevantes à análise de riscos durante a produção de acetona e fenol. Como resultado dos métodos qualitativos foram propostas recomendações para reduzir a probabilidade de ocorrência dos riscos. Com a análise quantitativa determinou-se as distâncias radiais, a partir o ponto de liberação, alcançadas pela radiação emitida, pela dispersão da nuvem tóxica e o pelo impacto da sobrepressão. Os resultados mostraram que os piores cenários são para os casos de grandes vazamentos de acetona e propeno.

1. INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia contribui diretamente com o desenvolvimento da sociedade, seja nos setores da saúde, transportes, indústrias, construção civil, entre outros. Dentro da área de atuação da indústria de transformação e processo, o engenheiro químico possui papel fundamental em seu gerenciamento, principalmente, na indústria de processos.

O crescimento no setor industrial trouxe vários benefícios como o aumento na geração de empregos, avanços tecnológicos e desenvolvimento social. Porém, em conjunto com todos esses benefícios, os riscos de acidentes, seja à vizinhança, trabalhadores ou meio-ambiente também aumentaram. Não é mais possível falar em indústria química sem tomar medidas que possam reduzir os riscos e perigos oferecidos ao meio ambiente e população. Infelizmente, antes que essas medidas preventivas e mitigadoras fossem difundidas mundialmente, uma série de acidentes gravíssimos aconteceram, como por exemplo em Flixborough (Inglaterra, 1974) e Bhopal (Índia, 1984).

Atualmente, existem inúmeras técnicas de controle de riscos e estudos que podem garantir um funcionamento seguro e organizado das empresas que atuam na área química. A presença de órgãos fiscalizadores como a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que visam o controle de qualquer emissão de poluentes e descarte incorreto de material nocivo ao meio-ambiente, além das diversas medidas internas tomadas para um maior controle do processo industrial, como a instrumentação adequada e políticas de gerenciamento de riscos, fazem com que as empresas implantem planos de combate às situações de riscos (explosões, incêndios, lesões, poluição ambiental) como uma forma de atender às normas e prevenir o acontecimento indesejáveis que podem resultar em acidentes (CETESB, 2011).

Dessa forma, realizar o estudo de riscos de uma planta de processamento químico é muito importante, pois possibilita conhecer os perigos inerentes ao processo e, conseqüentemente, otimizar as medidas de redução do risco, ou, de forma ampliada, de gerenciamento de risco.

A acetona (ou propanona) é um produto orgânico de larga aplicação na indústria química, farmacêutica e também na indústria alimentícia. Os principais usos são como solvente e intermediário na síntese de outras substâncias como metacrilato de metila, ácido acrílico, bisfenol A e outros. Na última década a produção de acetona foi de 6,7 milhões de toneladas por ano, destaca-se como maior produtor os Estados Unidos, seguido por Taiwan e China (GERHARTZ, 2011). No Brasil em 2007 foram produzidos aproximadamente 112 kton de acetona a partir do Processo Hock, que produz também fenol. A produção de fenol neste mesmo ano foi de aproximadamente 186 kton (ANUARIO, 2009).

O Processo Hock, processo predominante no Brasil para produção de acetona e fenol, utiliza cumeno como matéria-prima. O cumeno, uma substância considerada inflamável, mas pouco tóxica, é obtida a partir da alquilação do benzeno e do propeno (GERHARTZ, 2011).

A acetona é um composto inflamável, que pode implicar em explosões, incêndios e até causar acidentes graves e fatais. O fenol, considerado pouco inflamável apresenta uma toxicidade significativa, podendo causar problemas de saúde e morte devido à exposição a essa toxicidade, além dos problemas citados para a acetona (CETESB, 2017). O benzeno é uma das substâncias químicas de maior toxicidade utilizada em alguns processos industriais. É a substância mais cancerígena, segundo a Agência Internacional de Controle do Câncer (IARC) (MILHORANCE, 2015).

A análise de riscos do Processo Hock, que envolvem as substâncias citadas, não é abordada com frequência na literatura. Por esse motivo foi proposto neste trabalho identificar os perigos e analisar quantitativamente os riscos presentes neste processo. Para tal estudo, foram aplicadas técnicas de identificação de perigos e riscos e analisou-se quantitativamente as conseqüências dos riscos, para alguns cenários propostos, por simulação com o software *PhastRisk*®.

2. ANÁLISE DE RISCOS

O Perigo é definido como uma situação ou ato com potencial para promover danos ou prejuízos à saúde humana, como doenças, lesões e fatalidades, além de danos à propriedade e ao meio ambiente, já o risco mensura o dano com base na probabilidade de ocorrer o acidente e na magnitude do mesmo, mas depende, também, da proximidade do indivíduo à fonte de perigo (CROWL; LOUVAR, 2002). Uma forma de identificá-los e quantificá-los em um ambiente industrial é por meio da metodologia de Análise de Riscos, um conjunto de ferramentas ou técnicas com o objetivo de estabelecer medidas de controle para mitigar ou diminuir a probabilidade de ocorrência dos eventos que geram danos e prejuízos (FEPAM, 2017).

2.1 Técnicas de Identificação na Análise de Riscos

Dentre as técnicas conhecidas de identificação de perigos destaca-se a APP (Análise Preliminar de Perigo), que tem a finalidade de levantar cenários para avaliar os possíveis riscos, causas e conseqüências de um processo, de forma a sugerir medidas preventivas e/ou mitigadoras.

Outra técnica, é a conhecida como o HazOp (Hazard and Operability Study), a uma técnica para identificar os perigos potenciais em uma instalação de um processo, além de detectar os problemas existentes na produção em razão de uma descontinuidade operacional.

As análises qualitativas de perigos são complementadas com técnicas de análises quantitativas das conseqüências para a verificar se os riscos são aceitáveis ou não, com base na regulamentação vigente de um Estado ou País (CETESB, 2011).

2.2. Descrição do Processo

O cumeno, principal matéria prima para a produção de fenol e acetona, é obtido a partir da reação de alquilação entre benzeno e propeno. Atualmente é produzido através do processo Q-máx: processo de catálise por meio de zeólitas. Este processo gera um produto com 99% de pureza, tem um alto rendimento, apresenta baixo custo e o catalisador utilizado pode ser regenerado. Segundo a Associação Brasileira da Indústria

Química (ABIQUIM, 2009) a produção de cumeno em 2009 foi de 178 kton.

O processo se inicia com a reação de alquilação do benzeno e propeno. A alimentação do reator de alquilação é composta por benzeno novo e reciclado e propeno. Utiliza-se o benzeno em excesso para evitar uma poli-alquilação e minimizar a oligomerização da olefina. É necessário realizar o controle de temperatura na etapa de alquilação por meio da recirculação do efluente devido a exotermicidade da reação. O produto desse reator é direcionado a uma coluna para a remoção de contaminantes que possam ter sido alimentados com o propeno, e o efluente dessa coluna segue para a coluna de benzeno, onde o excesso do mesmo é retirado e reciclado, e a outra parte é direcionada à coluna de cumeno, obtendo-se o produto desejado (OLIVEIRA, 2015). A Figura A.1 (APÊNDICE A) mostra o fluxograma do processo. Observa-se que a produção do cumeno é a primeira etapa do processo.

Posteriormente, é iniciada a rota de oxidação do cumeno, conhecida como Processo Hock, o principal para obtenção de fenol e acetona no Brasil (VELLASCO JÚNIOR, 2011). Esta é a segunda parte do fluxograma indicado na Figura A.1 (APÊNDICE A).

O cumeno é introduzido a uma série de reatores, onde é colocado em contato com o ar e oxidado em hidroperóxido de cumila. A reação ocorre em fase líquida, segue um mecanismo radicalar sendo auto catalisada pelo hidroperóxido de cumila, e apresenta uma conversão de 30%. A pressão de operação desse reator pode variar desde a pressão atmosférica normal até 620 kPa, a temperatura oscila entre 80 e 120 °C, o tempo de residência no reator varia entre 10 e 20 horas.

A reação é exotérmica e gera aproximadamente 116 kJ/mol de cumeno oxidado. Antes de seguir para o processo de clivagem, a corrente que sai da etapa de oxidação passa por um separador, que apresenta em seu produto de fundo 80% em massa de hidroperóxido de cumila, e o restante cumeno. Em seguida há o processo de clivagem do hidroperóxido de cumeno para produzir o fenol e a acetona, essa reação é realizada na presença de um ácido forte que atua como catalisador, o ácido mais utilizado é o ácido sulfúrico (GERHARTZ, 2011).

A reação é realizada em um reator de mistura contínuo com uma concentração baixa e constante de hidroperóxido de cumeno e acontece a temperatura entre 75°C e 90°C em um reator pressurizado. A temperatura é mantida por meio de um trocador de calor que antecede o reator. A reação é finalizada em um segundo reator com temperatura entre 90°C e 130°C por um curto período de tempo. Posteriormente, a mistura obtida da clivagem é tratada com uma resina iônica para remover o ácido sulfúrico (catalisador) e por fim destilada (GERHARTZ, 2011).

A acetona é a primeira a ser removida e purificada. Em seguida cumeno, alfa-metilestireno e fenol são separados por uma sequência de destilações de acordo com seus pontos de

ebulição (volatilidade) (GERHARTZ, 2011).

3. METODOLOGIA

3.1. Metodologia de Identificação de Perigos

A identificação de perigo e procedimento de avaliação de risco foi desenvolvida a partir da metodologia descrita no The World Bank (1990). Ela consiste em dividir o processo em blocos em função das operações ou atividades realizadas, realizar o inventário e classificação de substâncias perigosas presentes no processo, executar os métodos qualitativos de identificação de perigos, realizar a análise quantitativa com auxílio de um software, interpretar os resultados e propor medidas preventivas e/ou mitigadoras em cada caso inaceitável.

O risco de um empreendimento está diretamente associado às características das substâncias químicas manipuladas durante o processo de produção. Uma das etapas do método consiste em identificar e selecionar as substâncias líquidas ou gasosas de acordo com a toxicidade e a inflamabilidade.

Neste trabalho optou-se pela APP e o HazOp como métodos de identificação de perigos. A APP consiste no preenchimento de uma tabela padrão indicando, para cada sistema ou subsistema estudado: perigo, causas, consequências, grau de risco, probabilidade de ocorrência (frequência que o evento pode se manifestar), severidade (de desprezível a catastrófico), e medidas preventivas e/ou mitigadoras (CETESB, 2011). O HazOp é um método orientado pela aplicação de palavras-guia para determinados pontos críticos do sistema, identificados como nós de estudo, e estas geram os desvios dos padrões operacionais aos quais serão analisados em relação às causas e consequências (CROWL; LOUVAR, 2002). O estudo foi aplicado em uma planta hipotética de produção de acetona.

3.2. Classificação de Substâncias

A toxicidade de uma substância é obtida através dos dados de letalidade. O primeiro dado se refere a quantidade de uma substância química que provoca a morte de 50% de um certo grupo de animais de uma mesma espécie, quando administrado pela mesma via, este é chamado de dose letal (DL₅₀). O segundo parâmetro é em relação a concentração de uma substância química na atmosfera, sendo letal a 50% dos animais expostos, com um tempo de exposição definido, sendo este chamado de concentração letal (CL₅₀) (INSLAB, 2012).

A partir da concentração letal pode-se classificar o nível de toxicidade das substâncias que possuem pressão de vapor maior ou igual a 10 mmHg a 25 °C, por via respiratória, para rato ou camundongo (CETESB, 2011) em função do tempo de exposição. Sendo eles, muito tóxico, tóxico, pouco tóxico, ou praticamente não tóxico, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Critério para classificação de substância tóxica

Nível de toxicidade	Concentração / ppm.h	DL ₅₀ / mg/kg
4 – Muito tóxica	$C \leq 500$	$DL_{50} \leq 50$
3 – Tóxica	$500 < C \leq 5000$	$50 < DL_{50} \leq 500$
2 – Pouco tóxica	$5000 < C \leq 50000$	$500 < DL_{50} \leq 5000$
1 – Praticamente não tóxica	$50000 < C \leq 150000$	$5000 < DL_{50} \leq 150000$

Já em relação aos níveis de inflamabilidade, a classificação das substâncias é realizada a partir do ponto de fulgor e do ponto de ebulição, atribuindo característica de altamente inflamável, facilmente inflamável, inflamável ou pouco inflamável, de acordo com CETESB (2011). Os valores para tal classificação são observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Critério para classificação de substâncias inflamáveis

Nível de inflamabilidade	Ponto de Fulgor (PF) e/ou Ponto de ebulição (PE) / °C
Gás ou Líquido altamente inflamável	$PF \leq 37,8$ e $PE \leq 37,8$
Líquido facilmente inflamável	$PF \leq 37,8$ e $PE \geq 37,8$
Líquido inflamável	$37,8 < PF \leq 60$
Líquido pouco inflamável	$PF > 60$

3.3. Análise Quantitativa

Para a análise de risco quantitativa, foi utilizado o software *PhastRisk*® (versão 6.7). Este é uma das ferramentas de análise de risco de processos, utilizado para avaliar situações de perigo assim como quantificar suas severidades, sendo útil tanto para as etapas de design quanto de operação. Permite simular o progresso de um incidente potencial desde o vazamento inicial de uma substância considerando a formação de uma nuvem ou poça, até sua dispersão, aplicando modelos adequados ao fenômeno a ser analisado. Para tanto, deve-se considerar o tipo e as propriedades físico-químicas das substâncias envolvidas.

Para se iniciar as simulações no software, como dados de entrada, informa-se: a substância química envolvida, estado físico, quantidade liberada, temperatura e pressão, altura do vazamento, área disponível para evaporação da substância, comprimento da linha até o ponto de vazamento, diâmetro da linha, dimensões do vazamento, direções de jato, *probit* (substâncias tóxicas), rugosidade do terreno e condições meteorológicas predominantes no local (velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar e direção do vento).

Neste software estão incluídos alguns modelos como:

- Modelos para vazamentos de substâncias tóxicas perigosas.
- Modelo de descarga e dispersão, dentre eles o modelo de dispersão unificada (UND), que é adaptado para representar rupturas de dutos e equipamentos considerando pequenos e grandes vazamentos, respectivamente.
- Modelo de inflamabilidade, incluindo resultados de efeitos e radiação para incêndios em jato de fogo e em poça.
- Modelos de explosão para calcular efeitos de sobrepressão e impulso. Uns dos modelos disponíveis são: *TNT Explosion* e o *TNO Multi-Energy*.

3.4. Balanço Material

Considerando como referência o Processo Hock para produção de acetona e fenol a partir de benzeno e propeno, cujo fluxograma de processo está indicado na Figura A.1, adotou-se que a unidade produtiva hipotética teria uma produção equivalente à produção brasileira declarada no Anuário (2009) dos produtos desejados. Desta forma foi considerado uma produção anual de aproximadamente 112 kton de acetona e de 186 kton de fenol.

Com base nas taxas de produção, nas reações presentes no processo, e nas relações de rendimento disponíveis na literatura, foi possível realizar a análise do processo. Calculou-se a quantidade de benzeno e propeno necessárias, as quantidades de reagentes/produtos nas correntes, assim como estimar as quantidades de armazenamento das substâncias para uma semana de produção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Classificação das Matérias Primas e Produtos

As substâncias envolvidas no processo foram classificadas quanto a toxicidade e inflamabilidade, como descrito no item 3.2. A classificação da toxicidade foi feita de acordo com a concentração letal ($C = CL_{50}$) e dose letal (DL_{50}). A classificação quanto à inflamabilidade foi determinada com base no ponto de fulgor (PF) e ao ponto de ebulição. Na Tabela 3 estão demonstradas as classificações das substâncias envolvidas no processo.

Tabela 3 – Classificação das Substâncias

Substância	Classificação
Acetona	Praticamente não tóxica
	Líquido facilmente inflamável
Benzeno	Praticamente não tóxica
	Líquido facilmente inflamável
Fenol	Tóxica
	Líquido pouco inflamável
Propeno	Tóxica
	Gás altamente inflamável
Hidroperóxido de Cumila	Tóxica
	Líquido facilmente inflamável
Cumeno	Pouco tóxica
	Líquido inflamável

Observa-se que a acetona, o benzeno e o cumeno, não apresentam toxicidade com base nos parâmetros considerados, mas são consideradas inflamáveis. É também considerado inflamável, o hidroperóxido de cumila um intermediário líquido, e o propeno que é um gás. Em termos de toxicidade, são consideradas tóxicas, o fenol, o propeno e o hidroperóxido de cumila. Destas três substâncias classificadas como tóxicas, o hidroperóxido de cumila destaca-se como a de maior toxicidade de acordo com os parâmetros considerados. Cabe ressaltar que como o software não possui em seu banco de dados a substância hidroperóxido de cumila, a substância adotada referência foi a acrilonitrila, considerando que esta é um líquido com pressão de vapor igual a 86 mmHg a 20 °C, com toxicidade semelhante à do hidroperóxido de cumila. Apesar do benzeno ser considerado como uma substância não tóxica de acordo com os parâmetros para breve exposição, é sabido que é uma das substâncias mais

cancerígenas (MILHORANCE, 2015), o que não pode ser menosprezado em uma análise de perigo.

4.2. Localização e Detalhamento da Planta

A região escolhida para a instalação de uma unidade fabril de produção de acetona e fenol a partir de benzeno e propeno, foi a região do polo petroquímico de Camaçari – BA. O motivo da escolha foi que, além de se encontrar nesta região

empresas que produzem as matérias-primas básicas, não há empresa produtora dos produtos desejados nesta região.

Considerando a localização proposta, foram identificadas as comunidades, ao redor da planta, passíveis de sofrerem consequências de possíveis acidentes. Na Figura 1 observam-se os limites do empreendimento e também as comunidades próximas.



Figura 1 - Vista aérea da planta hipotética

4.3. Estimativa do fluxo das substâncias

Efetou-se a análise do processo como descrito no item 3.4 e assim foram estimadas as taxas mássicas de benzeno e propeno necessárias para a produção desejada. Na Tabela 4 estão demonstrados os valores das taxas calculadas e também estão indicadas as quantidades armazenadas das substâncias, considerando uma semana.

Tabela 4 – Quantidades de Consumo/Produção e Armazenamento

	Acetona	Fenol	Benzeno	Propeno
Consumo/Produção / 10 ³ t/ano	111,4	185,7	221,1	119,1
Armazenamento / t/semana	2143	3572	4252	2291

4.4. Análise Preliminar de Perigo (APP)

A técnica APP foi aplicada na área de armazenamento da planta, por ser tratar da área que possui o maior inventário de substâncias químicas. A análise foi realizada aos tanques de armazenamento de benzeno e de propeno e também ao reator de decomposição de hidróperóxido de cumila.

O objetivo desta etapa consistiu em determinar, para cada sistema/subsistema, o perigo, as causas, consequências, grau de risco, probabilidade de ocorrência (frequência que o evento pode se manifestar), severidade (de desprezível a catastrófico), e algumas medidas preventivas e/ou mitigadoras (CETESB, 2011).

A partir da análise da APP foi observado que podem ocorrer pequenos e grandes vazamentos nos equipamentos de armazenamento das substâncias benzeno e propeno, o que sugere que o principal perigo é o vazamento destas substâncias para o ambiente. O benzeno é armazenado no seu estado líquido e identificado como uma substância tóxica, por isso pode causar danos severos e fatais à saúde dos colaboradores e ao indivíduo do público, além de ser identificado como uma substância inflamável, podendo causar incêndios.

As causas de pequenos vazamentos de benzeno podem envolver tanto ruptura por falha mecânica ou por corrosão da tubulação e/ou tanques, bem como falha nos equipamentos (falhas em válvulas e conexões) e falha na vedação do tanque. Os possíveis efeitos prejudiciais do perigo identificado na análise é a formação de poça e nuvem de vapor de benzeno quando este é vaporizado, assim como contaminação do meio ambiente, como do solo e água.

Visando eliminar o risco ou reduzir a probabilidade deste tipo de ocorrência, recomenda-se realizar a manutenção periódica dos equipamentos (válvulas, conexões e tubulações), estudo e implementação adequada do controle de pressão e testes hidrostáticos nos tanques e tubulações para avaliar de maneira preventiva e identificar uma possível trinca ou furo.

No caso de grandes vazamentos envolvendo o benzeno, pode ser citado a ruptura total da tubulação e/ou do tanque, além de falha de projeto de instalação e organização dos processos, que muitas vezes são inadequados e por si só oferecem risco quando estão em pleno funcionamento. Como consequência dos

efeitos identificou-se a probabilidade de ocorrência de incêndio em poça, formação de nuvem de vapor de benzeno por vaporização e simultaneamente a ocorrência de incêndio em nuvem, além de danos aos equipamentos e contaminação do meio ambiente como do solo e água.

Como proposta para mitigar boa parte dos riscos, sugere-se, utilizar mão de obra especializada e qualificada para elaboração dos projetos de engenharia e supervisão, implementação de pavimentação do solo (evitar contaminação do lençol freático), distanciar os tanques de fontes de calor e faíscas para diminuir as chances de explosão, implementação de intertravamento para alarme de nível alto, em caso do sistema identificar algum distúrbio ou erro no processo, e adotar sistema de combate a incêndio.

Outro perigo identificado para o benzeno é o risco de ruptura catastrófica do tanque de armazenamento. As principais causas identificadas que levam o perigo a ocorrer é o aumento da temperatura no tanque e sobrepressão. Os efeitos identificados são os danos irreparáveis causados à vizinhança, e a ocorrência de incêndio em nuvem.

O propeno encontrado normalmente no estado gasoso, apresenta como um perigo no armazenamento, vazamentos para o ambiente, que pode ser classificado como pequeno e grande. Outro perigo é a explosão. Pode-se observar que para pequenos vazamentos, as causas para este evento são similares às da substância benzeno. No entanto, os efeitos podem ser diferentes, pois as substâncias possuem toxicidade e inflamabilidade diferentes. Por isso, como consequência do perigo gerado pelo propeno, identificou-se a probabilidade de ocorrência de jato de fogo e liberação de gás propeno. Para vazamentos grandes, os possíveis efeitos são a probabilidade de ocorrência de jato de fogo, liberação de gás e simultaneamente a ocorrência de incêndio em nuvem, além de danos irreparáveis aos equipamentos. No caso de explosão há maior probabilidade de ocorrer em tanques de armazenamento de propeno do em tanques de armazenamento de benzeno.

Outro sistema ao qual foi aplicada a APP neste trabalho, foi no reator de decomposição do hidroperóxido de cumila, um intermediário líquido, classificado como tóxico e inflamável.

O reator é uma das etapas mais críticas de uma planta química e apresenta perigos como: vazamentos de pequeno porte ou grande porte por ruptura total, incêndio, explosão e implosão.

As razões pela qual podem ocorrer pequenos vazamentos são a ocorrência de furo devido à corrosão, trinca devido à falha estrutural, e falha na sua vedação. Os efeitos indesejados que podem ser destacados são a formação de poça, jato de fogo e liberação de vapores tóxicos. Por isso, são recomendados a pavimentação do solo, a implementação de manutenções periódicas.

Do estudo realizado destacam-se como causas básicas de ruptura do reator: falha de projeto e falha operacional do equipamento. As consequências identificadas são: formação de poça, formação de nuvem tóxica, incêndio em poça e em nuvem, e bola de fogo. Como recomendações destacam-se a implementação de: pavimentação do solo, mão-de-obra qualificada, distanciamento adequado do reator em relação às fontes de calor e faísca, sistema de combate a incêndio e instalação de intertravamento para alarme de nível alto.

Em caso de ocorrência de incêndio, é possível identificar suas causas como: aumento de temperatura, curto circuito, contato com faíscas eletrostáticas, excesso de carga devido às conexões múltiplas, e ausência de dispositivos de segurança elétrica. Assim, identifica-se como efeitos a liberação de nuvem tóxica, explosão e danos irreparáveis à vizinhança. Desta forma, recomenda-se a implementação do sistema de combate a incêndio, controle adequado de temperatura, instalação de disjuntores e fusíveis, aterramento elétrico e sistema elétrico a prova de explosão, além disso realizar o distanciamento adequado do reator de fontes de calor e faíscas, e a utilização de mão-de-obra especializada.

Em relação à ocorrência de explosão no reator pode-se identificar o aumento de temperatura e subsequente sobrepressão, desconhecimento do processo como o de reações paralelas, vazões de entrada e saída inadequadas, acúmulo de produtos intermediários com alta capacidade de decomposição do reator e utilização de matéria-prima inadequada. No caso dos efeitos da explosão, tem-se incêndio em nuvem e danos irreparáveis à vizinhança. Por isso, recomenda-se implementar sistema de combate a incêndio, controle adequado de pressão e temperatura, supervisão, inspeção, identificação e rastreabilidade da matéria prima.

Além dos perigos já citados, podemos destacar também a implosão do reator, que pode surgir a partir de uma falha no controle da pressão do fluxo de saída do reator e ocorrência de pressão negativa, podendo gerar ruptura total do reator e danos irreparáveis aos equipamentos. Assim, é importante controlar a pressão adequadamente, instalando alarme para baixa pressão com locação normalmente inacessível ao operador.

Pode-se concluir que através de uma análise preliminar de perigo é possível identificar previamente os perigos envolvidos na etapa reacional e nas etapas de armazenamento, destacando as possíveis causas e severidade para que seja possível reduzir o risco através das recomendações, treinamentos e implantação de sistemas de segurança.

4.5. Estudo de Perigo e Operabilidade (HazOp)

O HazOp, como citado no item 3.1, é um método orientado pela aplicação de palavras-guia em determinados pontos de um fluxograma de processo, identificados como nós de estudo, e estas geram os desvios dos padrões operacionais os quais são analisados em relação às causas e consequências.

Neste trabalho foram escolhidos como nós de estudos para a aplicação do HazOp, a alimentação de benzeno e de propeno no reator de alquilação, alimentação de hidroperóxido de cumila no reator de decomposição e coluna de destilação para obtenção de acetona. Na Figura A.1 estão indicados os nós de estudo e estes são representados por nó 1, nó 2 e nó 3, respectivamente.

O nó 1 refere-se à alimentação das matérias primas no reator de alquilação. Identificou-se como um perigo, a ausência de vazão das substâncias, que poderia ser causada por ruptura total da linha. A consequência deste desvio é a liberação das substâncias para o ambiente e também a interrupção do processo. A segunda consequência representa um desvio operacional, mas a consequência do primeiro desvio representa um perigo potencial em resultar em grave acidente levando-se em conta as propriedades físico-químicas e toxicológicas das substâncias envolvidas. As consequências são similares às

citadas ao se realizar a APP para os tanques de armazenamento de benzeno e propeno.

O nó 2 refere-se à vazão de hidroperóxido de cumila ao reator de decomposição. Ao aplicar as palavras-guias, identificou-se que ausência de fluxo na linha de alimentação poderia ser resultado da ruptura desta. Este desvio poderia ser ocasionado pela ruptura desta linha com consequente liberação de hidroperóxido de cumila para o ambiente, uma substância e inflamável. As piores consequências seriam a ocorrência de incêndio e/ou contaminação do ambiente. Esta consequência da contaminação é diretamente proporcional à quantidade liberada. Por isso uma das recomendações seria a implantação de alarmes para identificar vazamentos.

O nó 3 foi aplicado na coluna de destilação para obtenção de acetona, utilizando-se como parâmetro de análise o nível da coluna. Para a palavra-guia menor nível ou nível inexistente, identificou-se como causas: falha em válvula, ruptura no vaso, potência do refeedor maior do que a especificada ou a vazão do produto de fundo não correspondente ao *set point*. Como consequências têm-se: danos ao refeedor, desajuste do balanço material da coluna, secagem dos pratos da coluna e ainda explosão. Percebe-se que esta última consequência traria efeitos devastadores ao processo, assim recomendações como manutenção e instrumentação adequada do refeedor é de suma importância.

4.6. Análise Quantitativa

Para a análise quantitativa realizada com o *PhastRisk*® foram consideradas as seguintes premissas baseadas em CETESB (2011), informadas como dados de entrada no software:

- Em todas as simulações de vazamentos de linhas e tanques de armazenamento, as substâncias foram consideradas puras.
- Tamanho de furos: 100% do diâmetro da tubulação para rupturas totais; 10% do diâmetro nominal da tubulação (até o limite de 50 mm) para vazamentos de rupturas parciais, considerados pequenos vazamentos.
- Tempo de vazamento: para vazamento contínuo considerou-se um tempo de 10 minutos e para hipóteses de ruptura catastrófica, considerou-se liberação instantânea.
- Altura da liberação: 10 m em relação ao solo.
- Direção do vazamento para linhas aéreas: direção horizontal (0° em relação ao solo).
- Nível de radiação igual ou superior a 35 kW/m², resulta em 100 % de fatalidade.
- Efeito da sobrepressão em caso de explosão: 100% de probabilidade de fatalidade para sobrepressão

superior a 0,3 bar, para sobrepressão entre 0,1e 0,3 considerou-se 25% de probabilidade de fatalidade.

- Condições meteorológicas consideradas estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições meteorológicas

Parâmetro	Período	
	Dia	Noite
Temperatura ambiente	25°C	20°C
Velocidade do vento	3 m/s	2 m/s
Categoria de estabilidade da atmosfera	C (neutra)	E (estável)
Umidade relativa do ar	80%	80%
Temperatura do solo	30°C	20°C

Os cenários de eventos indesejados propostos para análise nas simulações foram montados com base nos resultados obtidos a partir das técnicas de identificação de perigos preliminarmente aplicadas e em função das características físico-químicas e toxicológicas das substâncias envolvidas. Os modelos aplicados foram para estimar as distâncias alcançadas a partir do ponto de liberação, dos efeitos adversos causados para a dispersão da substância na atmosfera, da radiação térmica para casos de incêndios e o alcance da onda de sobrepressão em caso de explosão. Como resposta verifica-se a distância alcançada e determina-se se o acidente fica restrito aos limites da planta ou se atinge indivíduos/comunidade vizinha.

Os cenários contemplados foram:

- Pequeno e grande vazamento de linhas de transferência de acetona, benzeno e propeno;
- Pequeno vazamento e vazamento catastrófico do tanque de armazenamento de acetona, benzeno, propeno e fenol. Cabe informar que para a simulação da ruptura catastrófica do armazenamento de propeno, levou-se em conta apenas uma esfera.
- Para estimar os efeitos adversos causados pelo hidroperóxido de cumila, avaliou-se a hipótese de um pequeno vazamento do reator de decomposição e uma ruptura catastrófica do reator, liberando para atmosfera as quantidades desta substância de cada cenário.

As massas liberadas de cada substância envolvida nos cenários foram determinadas com base na análise feita e descrita no item 3.4.

Verificou-se após as simulações, que as piores consequências em função das distâncias alcançadas dos eventos indesejados foram para casos de grandes vazamentos em linhas de transferência das substâncias e também cenários de rupturas catastróficas de tanques de armazenamentos, na maioria das vezes ultrapassando os limites da empresa, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 3..].

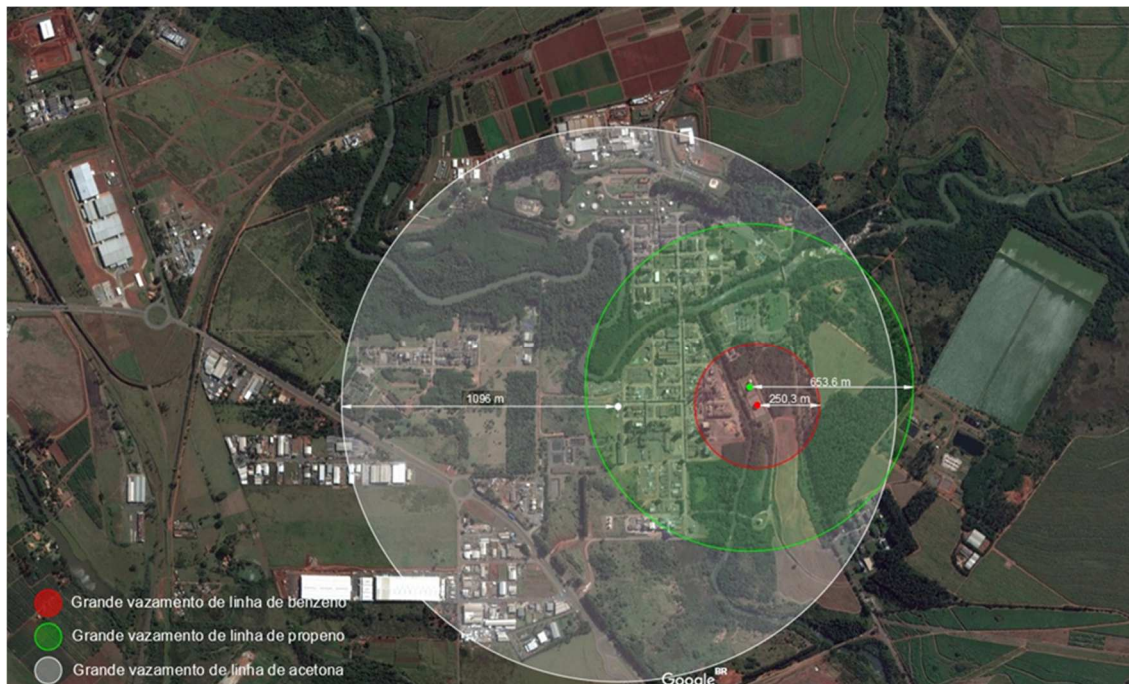


Figura 2 – Distâncias a partir da fonte de liberação para atingir valores de concentração abaixo de níveis perigosos

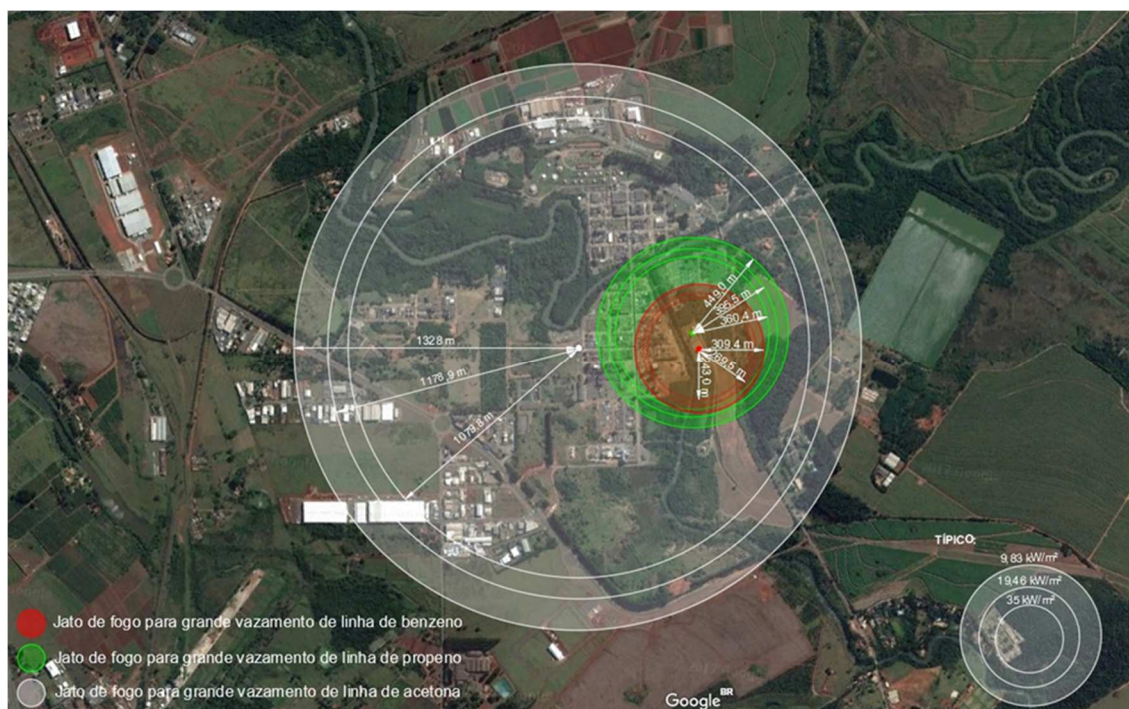


Figura 3 – Resultado da Simulação de um Incêndio em jato para grande vazamento

Observa-se na Figura 2 as distâncias alcançadas para as concentrações das substâncias no ambiente atingirem valores a partir da qual não oferecem mais riscos de toxicidade e também inflamabilidade, considerando os modelos de dispersão. O vazamento da acetona tem o maior alcance, 1096 m a partir da fonte de liberação, para uma liberação diurna. Como pode ser observado a comunidade está exposta.

Ao ser avaliado os cenários para incêndio em jato para grandes vazamentos em linha de transferência das substâncias: acetona, benzeno e propeno; conclui-se que é para o cenário do vazamento de acetona, que o nível de radiação que representa 100% de fatalidade (35 kW/m^2) atinge a comunidade. Como pode ser observado a distância está a aproximadamente 1,1 km da fonte de liberação, conforme ilustrado na Figura 3

Ao analisar cenários de incêndio em poça, considerando acetona e benzeno, é também para o vazamento de acetona que se tem as maiores distâncias alcançadas dos níveis de radiação. A Figura 4 indica as distâncias a partir do ponto de liberação para cada substância avaliada.

Ao se analisar o alcance dos efeitos de sobrepressão, em caso explosão, são os cenários de rupturas catastróficas dos tanques de armazenamento e do reator de decomposição do hidroperóxido de cumila que apresentam as piores consequências.

Na Figura 5 são observadas as circunferências concêntricas com os raios de alcance indicando as distâncias para cada nível de pressão. Sabe-se que tem probabilidade de

morte de 100% para todo indivíduo na região de 0,3 bar de sobrepressão ou valor superior a este.

Observando-se a Figura 5, a qual indica o efeito da sobrepressão para ruptura catastrófica dos tanques de armazenamento e do reator, tem-se que as distâncias para sobrepressão de 0,3 bar são na ordem de 100 m a partir da fonte. O que representa que o impacto está restrito aos limites da empresa. A maior distância alcançada por uma onda choque é referente à ruptura catastrófica de uma esfera de propeno, atingindo uma distância superior a 600 m, expondo à comunidade a uma sobrepressão de 0,05 bar, o que representa uma probabilidade de morte inferior a 25%.

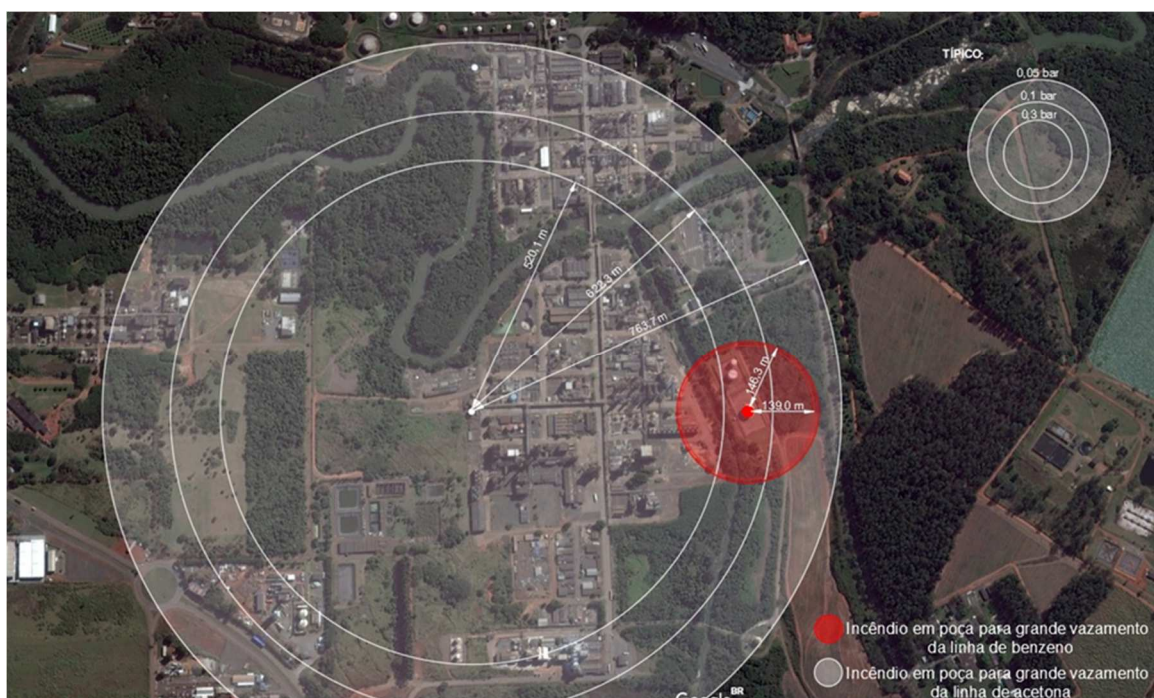


Figura 4 – Resultado da Simulação de um Incêndio em poça para grande vazamento



Figura 5 – Resultado da Simulação do efeito da sobrepressão

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas análises de perigos do processo de produção da acetona e fenol partir do benzeno e do propeno. A partir do inventário das substâncias para uma produção de 112 kton/ano de acetona, realizou-se a análise do processo quantificando as massas de todas as substâncias presentes nas linhas de processo e armazenamento. O estudo abordou tópicos como análise do histórico de acidentes na indústria química, as técnicas mais utilizadas na identificação de perigos, fluxogramas representativos do processo escolhido, além do estudo logístico para localização ideal da planta hipotética a ser instalada. Os métodos utilizados foram a “Análise Preliminar de Perigos (APP)” e o “Estudo de Perigo e Operabilidades (HazOp)”. A APP foi aplicada para três equipamentos do processo, sendo eles os tanques de armazenamento de benzeno, propeno e o reator de decomposição do hidroperóxido de cumila, e a segunda técnica o HazOp, foi aplicada em três pontos, chamados nós de estudo, sendo eles a alimentação de benzeno e propeno no reator de alquilação (nó 1), a alimentação do reator de decomposição de hidroperóxido de cumila (nó 2) e coluna de destilação para obtenção de acetona (nó 3). Com base nos métodos qualitativos, foram traçados cenários de liberação das substâncias, sendo eles, pequeno vazamento dos tanques de armazenamento, das linhas de acetona, benzeno, propeno e do reator de decomposição, grande vazamento das linhas de acetona, benzeno e propeno e ruptura catastrófica para os tanques de armazenamento e para o reator de decomposição. Para esses cenários foram analisados efeitos de incêndio de jato de fogo, incêndio em poça e sobrepressão, em caso de explosão. A partir da simulação realizada para os cenários citados, e com os mapas com as distâncias de liberação representadas, foi possível analisar os alcances dos efeitos sobre a comunidade externa à planta. Verificou-se que os mais críticos estão relacionados aos grandes vazamentos de acetona e de propeno, por serem facilmente e altamente inflamáveis, respectivamente. No geral, os cenários para pequenos vazamentos envolvendo benzeno, fenol e hidroperóxido de cumila não atingem a população fora da planta.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário FEI pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ANUÁRIO da indústria química brasileira (ABIQUIM). 238 p. São Paulo:, 2009.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). P4.261: **Risco de acidente de origem tecnológica – método para decisão e termos de referência**. São Paulo, dez. 2011.
- CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F. **Chemical process safety fundamentals with applications**. 2. ed., New Jersey: Prentice Hall PTR. 2002.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUÍS ROESSLER (FEPAM). **Manual de**

- Análise de Riscos Industriais**. 2016. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/central/formularios/arq/manual_risco.pdf>. Acesso em: 16 maio 2017.
- GERHARTZ, Wolfgang (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry** 7. ed. rev. Weinheim: Wiley - VCH, 2011.
- INSLAB COMÉRCIO E INSTALAÇÃO LABORATÓRIO. Toxidade e concentração letal. 2012. Disponível em: <http://www.designslaboratorio.com.br/imagens/capelas/Toxidade_Letal.PDF>. Acesso em: 23 abr. 2017.
- MILHORANCE, Flávia. Substâncias de indústrias químicas contaminam ambiente e afetam saúde de moradores. **O Globo - Saúde**, 2015. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/sociedade/saude/substancias-de-industrias-quimicas-contaminam-ambiente-afetam-saude-de-moradores-16250365>>. Acesso em: 20 mar. 2017.
- OLIVEIRA, Pedro Henrique R. de. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Fenol. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p.339-343, abr. 2015. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n4a31.pdf>>. Acesso em: 16 maio 2017.
- THE WORLD BANK. **Techniques for assessing industrial hazards**. 1990. Disponível em: <http://www-wds.worldbank.org/servlet/WDSContentServer/WDSP/IB/2004/01/27/000178830_98101904165042/Rendered/PDF/multi0page.pdf>. Acesso em: 18 maio 2017.
- U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. Toxicology data network. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~oOmFfJ:3:FULL>>. Acesso em: 18 maio 2017.
- VELLASCO JÚNIOR, Walcimar T. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Acetona. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 4, p. 339-343, out. 2011. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v3n4a08.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

APÊNDICE A

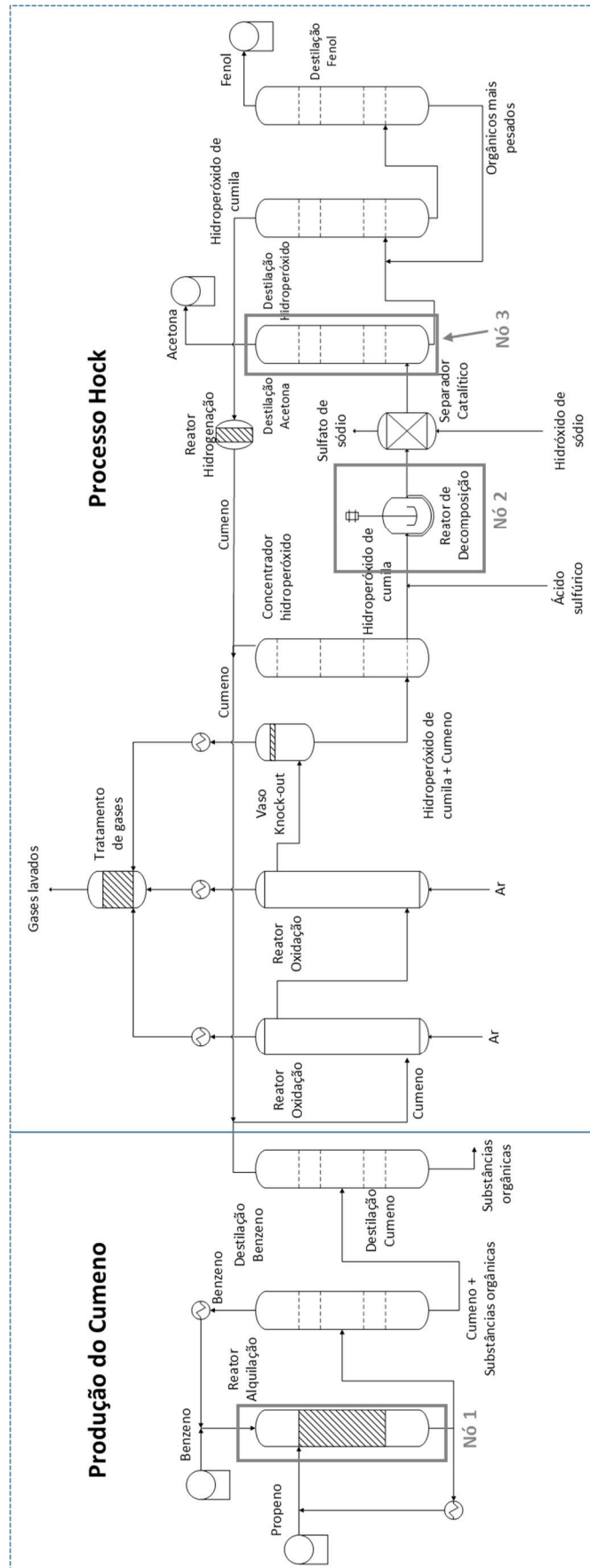


Figura A.1 – Fluxograma do processo de produção e acetona e fenol estudado.