



**Tânia Emanuela**  
**Pacheco da Rocha**

**Válvulas de bloqueio de emergência e aplicação na**  
**indústria química**





**Tânia Emanuela  
Pacheco da Rocha**

**Válvulas de bloqueio de emergência e aplicação na  
indústria química**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Engenheira Cristina Isabel Fernandes Ferreira, Engenheira de Produção do Departamento de Produção da Dow Portugal e coorientação do Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro



Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu namorado, e aos meus avós, que Deus os tenha em paz.



## **o júri**

Presidente

**Prof. Dr. Carlos Manuel Silva**

professor auxiliar do Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

**Prof. Dr. António Augusto Areosa Martins**

professor auxiliar do Departamento de Ambiente, Faculdade de Ciências Naturais,  
Engenharia e Tecnologia da Universidade Lusófona do Porto.

**Eng<sup>a</sup> Cristina Isabel Fernandes Ferreira**

Engenheira de produção do Departamento de Produção da Dow Portugal.

**Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas**

professor auxiliar do Departamento de Química, Universidade de Aveiro.





## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores nesta dissertação, ao Eng. José Luís Figueiredo, à Eng. Cristina Ferreira, e à Eng. Sara Albergaria, um muitíssimo obrigada por todo o apoio, colaboração, disponibilidade e orientação nesta dissertação.

Agradeço também ao professor Dr. Francisco Avelino Freitas, coorientador desta dissertação por toda a sua boa disposição, contribuição e críticas realizadas ao trabalho.

À empresa Dow Portugal pelo acolhimento, e pela maravilhosa experiência que me proporcionou, e a todos os colaboradores pela simpatia e colaboração, em especial ao operador Carlos Rendeiro por toda a ajuda quando solicitada, e ao Eng. Vitor Rodrigues por todo o apoio na fase final do trabalho.

Agradeço profundamente aos meus pais por toda a força e incentivo ao longo de todos estes anos, pois sem eles não teria conseguido chegar aqui.

Ao Ricardo pela sua dedicação, apoio incondicional, paciência e amor.

À minha grande amiga Carla Garcia por toda a sua amizade, confiança, e animação nos momentos mais difíceis.

E por fim, a todas as minhas amigas que me acompanharam neste percurso académico, em especial à Susana, Sandra e Daniela um obrigada por cada gargalhada e por toda a amizade construída.



## palavras-chave

.Análise de Protecção em Camada, LOPA, Válvulas *Firesafe*, EBV, HAZOP, F&E

## Resumo

O presente trabalho teve como principal objetivo efetuar uma classificação das válvulas da fábrica Dow Portugal quanto ao seu desempenho como válvulas de bloqueio de emergência, a sua necessidade de terem uma atuação remota e quanto à sua classificação como *firesafe*.

Inicialmente, procedeu-se a uma leitura extensiva de todos os documentos disponibilizados pela empresa para conhecimento do processo, e compreensão dos critérios utilizados.

De seguida foi efetuado um levantamento das válvulas potenciais da fábrica capazes de isolar os equipamentos. Por fim, procedeu-se à avaliação de todas as válvulas identificadas a partir de uma página de trabalho já construída e adotada pela empresa que expunha os critérios necessários para cada avaliação.

Para exemplificar o trabalho realizado, recorreu-se a uma unidade da fábrica, a unidade de metanol. Para além disso, foi também demonstrado o procedimento de cálculo das válvulas de proteção de tanques atmosféricos.

O número total de válvulas da fábrica avaliadas foi de 145, sendo que 84% correspondiam à área do processo e utilidades e 16% à área de armazenagem.

Após a realização do trabalho verificou-se que a maior percentagem de avaliações positivas como válvulas de bloqueio de emergência e de atuação remota foi a área de armazenagem com 62.5% e 75%, respetivamente. Na avaliação *firesafe* foi a área do processo e utilidades com 58.1%.

Quanto à contribuição dos critérios nos resultados obtidos verificou-se que no caso da avaliação de válvulas de bloqueio de emergência o critério que mais contribuiu foi o índice de exposição química (38%). Na avaliação de atuação remota foi a falta de acessibilidade das válvulas em caso de fogo e a necessidade da sua operação (Hipótese 2 – 84%). Por fim, na avaliação *firesafe* foi a necessidade das válvulas serem classificadas como válvulas de bloqueio de emergência e estarem muito próximas do nível do chão (Hipótese B – 62%) o critério mais relevante.



## Keywords

Layer of Protective Analysis, LOPA, Firesafe valves, EBV, HAZOP, F&EI

## Abstract

The purpose of this dissertation was to make a classification of Dow Portugal valves on their performance as emergency block valves, the need to have remote actuation and classification like *firesafe* valves.

Initially, there was an extensive reading of all documents provided by the company to process knowledge, and understanding of the criteria used.

Next, a research was done of candidate valves from the factory to give isolation of equipment. Finally, the assessment of all valves identified was made from a working page built and adopted by the company that contained the criteria for each assessment.

For demonstration of the work done, this was applied to a plant unit, methanol recuperation unit. Additionally, it was shown the calculation procedure of protection valves for atmospheric tanks.

The assessment was applied to a total number of 145 valves, in which 84% corresponded to a process and utilities area and 16% to storage area.

At the end of the work, it was found that the highest percentage of positive evaluations in emergency block valves and remote actuation assessment was storage area with 62.5 and 75%, respectively. In *firesafe* assessment it was the process and utilities area with 58.1%.

Looking to the contribution of the criteria on the results obtained, it was found that in the case of emergency block valves assessment, chemical exposure index was the largest contributor (38%). In the evaluation of remote actuation were the lack of accessibility of valves and the need of its operation in case of fire (Hypothesis 2 – 84%).

Finally, in the evaluation of *firesafe* valves the main criteria were the need of them being classified as emergency block valves and the height near the ground simultaneously (Hypothesis B – 62%).



# Índice

Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas.....	v
Lista de Abreviaturas e Acrónimos .....	vii
Lista de Símbolos .....	ix
1.Introdução.....	1
2.A empresa e seu processo produtivo .....	3
2.1. Dow-Portugal.....	3
2.2. Processo Produtivo.....	3
2.2.1.Unidade PMDA .....	5
2.2.2. Unidade Fosgénio .....	5
2.2.3. Unidade PMDI.....	6
3. Estado da arte .....	7
3.1. A evolução na segurança industrial .....	7
3.2. Análise de Proteção e Camada.....	10
3.3. Índice de Explosão e Fogo .....	12
3.4. Índice de Exposição Química .....	18
3.5. Líquidos inflamáveis e combustíveis .....	20
3.6. Válvulas na indústria.....	23
3.6.1. Válvulas de bloqueio de emergência .....	24
3.6.2 - Válvulas de alívio de pressão e vácuo .....	25
4. Metodologias e Procedimentos .....	29
4.1. Classificação e avaliação das válvulas identificadas .....	29
4.1.1. Documentos necessários para compreensão do trabalho .....	29
4.1.2. Levantamento das válvulas da fábrica .....	30
4.1.3. Metodologia utilizada nas avaliações .....	30

4.2. Explicação dos critérios utilizados.....	34
4.2.1 – Avaliação da classificação como EBV .....	34
4.2.2. Avaliação Atuação remota.....	34
4.2.3. Avaliação <i>Firesafe</i> .....	35
5. Apresentação de caso de estudo e análise dos resultados.....	37
5.1. Caso de Estudo aplicado: Unidade de Remoção de Metanol.....	37
5.1.2. As válvulas do processo.....	41
5.1.3. Avaliação de válvula de bloqueio de emergência.....	43
5.1.4. Avaliação de atuação remota .....	43
5.1.5. Avaliação <i>firesafe</i> .....	43
5.2. Procedimento de cálculo de uma válvula de alívio de pressão e vácuo .....	46
5.3. Resultados obtidos .....	49
5.4. Contribuição dos critérios envolvidos para cada avaliação .....	49
6. Conclusões e Recomendações.....	53
7. Bibliografia.....	55
Anexo A: Sistema de marcação e identificação de perigo da <i>National Fire Protection Association</i> (NFPA)	61
Anexo B: Tabelas de Fatores e Procedimentos para o Cálculo do Índice de Explosão e Fogo .....	69
Anexo C: Cálculo dos Índices de Explosão e Fogo e de Exposição Química para o caso de estudo.....	89
C1. Cálculo do Índice de Explosão e Fogo;.....	89
C.1.1 - Determinação do Fator Material (MF): .....	89
C.1.2 - Determinação dos Fatores Gerais do Processo .....	89
C.1.3. Determinação dos fatores específicos do processo .....	91
C.2. Cálculo do Índice de Exposição Química; .....	93
Anexo D: Procedimento de Cálculo da Capacidade de Ventilação para alívio de pressão e vácuo de tanques atmosféricos .....	97
D.1. Cálculo da capacidade de ventilação devido a vácuo ( <i>Inbreathing</i> );.....	97
D.2. Cálculo da capacidade de ventilação para o alívio de pressão ( <i>outbreathing</i> );.....	98
D.3. Procedimento de cálculo de uma válvula de emergência.....	99



## Índice de Figuras

Figura 2. 1 – Fluxo de matérias-primas e produtos da Dow Portugal.....	4
Figura 2. 2 – Esquema de produção da fábrica de PMDI.....	4
Figura 3. 1 – Possíveis camadas de proteção de um processo.....	11
Figura 3. 2 – Procedimento de cálculo do Índice de Explosão e Fogo.....	13
Figura 3. 3 – Representação gráfica da área de exposição e raio de exposição de um equipamento. ....	17
Figura 3. 4 – Determinação do fator de danos e sua dependência do fator material e fator de riscos da unidade do processo. ....	17
Figura 3. 5 – Representação das três formas possíveis de um líquido se comportar após a sua fuga de um tanque ou tubagem. ....	18
Figura 3. 6 – Ilustração de uma válvula <i>firesafe</i> . ....	25
Figura 3. 7 – Representação de uma válvula que combina o alívio de pressão e de vácuo de um tanque dispostas lado a lado. ....	26
Figura 4. 1 – Representação esquemática do procedimento realizado para a avaliação das válvulas da fábrica. ....	29
Figura 4. 2 – Fluxograma de apoio para a classificação das válvulas como válvulas de bloqueio de emergência. ....	31
Figura 4. 3 – Fluxograma de apoio para a classificação das válvulas quanto à sua necessidade de atuação remota. ....	32
Figura 4. 4 – Fluxograma de apoio para a classificação das válvulas com necessidade de um arranjo <i>firesafe</i> . ....	33
Figura 5. 1 – Distribuição das válvulas do processo na unidade de recuperação do metanol. ....	37
Figura 5. 2 – Esquema da simulação em Aspen Plus <sup>®</sup> da unidade de recuperação do metanol.....	39
Figura 5. 3 – Representação do funcionamento de uma válvula de gaveta. ....	41
Figura 5. 4 – Válvula da unidade de recuperação do metanol identificada para cada avaliação.....	42
Figura 5. 5 – Avaliação da válvula de fundo do tanque quanto à classificação como válvula de bloqueio de emergência. ....	44
Figura 5. 6 – Avaliação da válvula de fundo do tanque quanto à necessidade de ser atuada remotamente. ....	45
Figura 5. 7 – Representação do tanque de metanol para o cálculo das suas capacidades de ventilação. ....	47
Figura 5. 8 – Avaliação da válvula assinalada na Figura 5.4 quanto à sua classificação como <i>firesafe</i> . ....	48
Figura 5.9 – Contribuição dos critérios para classificação das válvulas como válvulas de bloqueio de emergência. ....	51

Figura 5.10 – Contribuição dos critérios para a avaliação de atuação remota. ....	51
Figura 5.11 – Contribuição dos critérios quanto à classificação das válvulas como firesafe. ....	52
Figura A. 1 – Representação do diamante de fogo. ....	61
Figura A. 2 – Diamante de fogo para o metanol. ....	68
Figura B. 1 – Representação gráfica das penalizações em função do conteúdo de energia da Unidade do Processo para líquidos ou gases inseridos no processo. ....	80
Figura B. 2 – Representação gráfica das penalizações em função do conteúdo de energia da Unidade do Processo para líquidos ou gases em armazenagem. ....	82
Figura B. 3 – Representação gráfica das penalizações em função do peso total em libras do combustível sólido ou poeira armazenado no processo. ....	83
Figura B. 4 – Representação gráfica das penalizações em função da distância da possível fonte de derrame . .....	86
Figura C. 1 – Representação gráfica da acessibilidade do tanque de metanol em caso de incêndio. ....	90
Figura C. 2 – Identificação da válvula do fundo do tanque de metanol onde vai ser aplicado o cálculo do CEI, assim como representação dos transmissores de nível da toma inferior e da toma superior. ....	93
Figura D. 1 – Representação do tanque de metanol. ....	97

## Índice de Tabelas

Tabela 3. 1 – Casos de incêndios e explosões em refinarias nos últimos 20 anos. ....	8
Tabela 3. 2 – Equações necessárias para o cálculo do Índice de Explosão e Fogo. ....	14
Tabela 3. 3 – Determinação do fator material baseado no ponto de inflamabilidade, ponto de ebulição, índice de risco para a saúde e índice de reatividade. ....	14
Tabela 3. 4 – Perigos gerais do processo e respectivas gamas. ....	15
Tabela 3. 5 – Perigos específicos do processo e respectivas gamas. ....	16
Tabela 3. 6 – Grau de perigo do Índice de Explosão e Fogo. ....	16
Tabela 3. 7 – Equações necessárias para o cálculo do Índice de Exposição Química. ....	19
Tabela 3. 8 – Classificação das classes de líquidos combustíveis. ....	21
Tabela 3. 9 – Classificação das classes de líquidos inflamáveis. ....	21
Tabela 3. 10 – Pontos de inflamabilidade de algumas substâncias comuns. ....	22
Tabela 3. 11 – Limites de explosividade de substâncias comuns. ....	23
Tabela 4. 1 – Critérios e respectiva explicação para classificação de uma válvula de bloqueio de emergência. ....	34
Tabela 4. 2 – Critérios e respectiva explicação para verificar a necessidade de uma válvula ser atuada remotamente. ....	35
Tabela 4. 3 – Critérios e respectiva explicação quanto à avaliação de uma válvula como <i>firesafe</i> . ....	35
Tabela 5. 1 – Dados das correntes processuais da unidade de recuperação do metanol obtidos do PFD implementado em Aspen Plus®. ....	40
Tabela 5. 2 – Propriedades do metanol necessárias para a avaliação da válvula como <i>firesafe</i> . ....	46
Tabela 5. 3 – Determinação da classe de líquidos inflamáveis pertencente ao metanol. ....	46
Tabela 5.4 – Percentagem total de válvulas obtidas como resposta positiva às avaliações submetidas de acordo com as áreas estabelecidas. ....	49
Tabela A. 1 – Descrição dos índices de risco quanto à saúde de acordo com a <i>National Fire Protection Association</i> . ....	62
Tabela A. 2 – Descrição dos índices de risco quanto à inflamabilidade de acordo com a <i>National Fire Protection Association</i> . ....	64
Tabela A. 3 – Descrição dos índices de reatividade quanto à reatividade de acordo com a <i>National Fire Protection Association</i> . ....	66
Tabela A. 4 – Descrição dos índices de risco especiais de acordo com a <i>National Fire Protection Association</i> . ....	67
Tabela B. 1 – Ítems e respectivas gamas utilizadas para o cálculo do fator de perigos gerais do processo. ....	69
Tabela B. 2 – Ítems e respectivas gamas utilizados para o cálculo dos fatores de perigo específicos do processo. ....	73

Tabela B. 3 – Breve descrição dos índices de perigo para a saúde segundo a NFPA. ....	74
Tabela B. 4 – Gamas de penalizações atribuídas de acordo como o tamanho das partículas.....	76
Tabela B. 5 – Penalizações atribuídas a valores de alta pressão para líquidos inflamáveis e combustíveis. ...	77
Tabela B. 6 – Penalizações atribuídas para sistemas de troca de calor de óleo quente .....	87
Tabela C. 1 – Determinação do Fator Material para o caso do Metanol .....	89
Tabela C. 2 – Informação necessária para o cálculo do Índice de Exposição Química para o sistema de remoção de metanol .....	94

## Lista de Abreviaturas e Acrónimos

Abreviatura/Acrónimo	Designação
API	Instituto Americano de Petróleo do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
APN	Agência Petroleira de Notícias
AOE	Área de Exposição do inglês <i>Area of Exposure</i>
CEI	Índice de Exposição Química do inglês <i>Chemical Exposure Index</i>
Cl <sub>2</sub>	Cloro
CO	Monóxido de Carbono
COCl <sub>2</sub>	Fosgénio
DF	Fator de Danos do inglês <i>Damage Factor</i>
EPA	Agência de Proteção Ambiental do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FMEA	Análise de Efeitos e modos de falha do inglês <i>Failure Mode and Effects Analysis</i>
F1	Fator de riscos de processos gerais
F2	Fator de riscos específicos do processo
F3	Fator de riscos das unidades de processo
F&EI	Índice de Fogo e Explosão do inglês <i>Fire and Explosion Index</i>
HAZOP	Estudo de operabilidade e riscos do inglês <i>Hazard and Operability Study</i>
HCl	Ácido clorídrico
IPL	Camadas de Proteção Individuais do inglês <i>Individual Protective Layer</i>
LEL	Limite de explosividade inferior do inglês <i>Lower Explosive Limit</i>
LOPA	Análise de Proteção em Camadas do inglês <i>Layer Of Protection Analysis</i>
LPG	Gás liquefeito de Petróleo do inglês <i>Liquefied Petroleum Gas</i>
MCB	Monoclorobenzeno
MDA	4,4' Metil Difenil Amina
MDI	Metil Difenil Diisocianato
MF	Fator Material
NFPA	Associação de Proteção de Fogo Nacional do inglês <i>National Fire Protection Association</i>
OSHA	Administração de Segurança e Saúde Ocupacional do inglês <i>Occupational Safety and Health Administration</i>
PFD	Diagrama de fluxo do processo do inglês <i>Process Flow Diagram</i>

PMDA	Poli(-metil difenil amina)
PMDI	Poli(-metil difenil isocianato)
P&ID	Diagrama de instrumentação e tubagens do inglês <i>Piping and Instrumentation Diagram</i>
ROE	Raio de Exposição do inglês <i>Radius Of Exposure</i>
SCFH	Pés cúbicos por hora padrão do inglês <i>standard cubic feet per hour</i>
UEL	Limite de explosividade superior do inglês <i>Upper Explosive Limit</i>
VAE	Valor da área de exposição

---

## Lista de Símbolos

Símbolo	Designação	Unidades
$A_p$	Área da poça	$m^2$
$AQ$	Caudal mássico propagado pelo ar	kg/s
$AQ_f$	Caudal mássico propagado pelo ar resultante do <i>flash</i>	kg/s
$AQ_p$	Caudal mássico propagado pelo ar evaporado da poça formada	kg/s
$C_p$	Capacidade Calorífica média do líquido	J/kg°C
$D$	Diâmetro da tubagem	m
$D_t$	Diâmetro do tanque	m
ERPG-2	Concentração da quantidade propagada pelo ar máxima abaixo da qual valor mínimo a que um indivíduo normal pode ser exposto por mais de uma hora sem sofrer efeitos sérios e irreversíveis na saúde	kg/m <sup>3</sup>
$F_v$	Fração vaporizada	
$H$	Altura do tanque	m
$H_L$	Calor latente de vaporização do líquido	J/kg
$H_v$	Entalpia de vaporização do líquido	J/kg
$L$	Caudal mássico de líquido que está a ser derramado	kg/s
LC <sub>50</sub>	Concentração Letal; refere-se à concentração de um químico no ar mas ou em água que provoca a morte de 50% de um grupo de animais testados.	ppm
LD <sub>50</sub>	Significa Dose Letal e representa a quantidade de um material que de uma só vez provocou a morte de 50% de um grupo de animais testados.	kg/kg
MW	Massa molecular do composto	
$P_a$	Pressão absoluta	kPa
$P_v$	Pressão de vapor do líquido à temperatura característica da poça	kPa
$T_A$	Temperatura de alívio	°C
$T_C$	Temperatura característica do líquido	°C
$V$	Capacidade de alívio da válvula de emergência	m <sup>3</sup> /s
$W_p$	Massa total de líquido que forma a poça	kg
$W_T$	Massa total de líquido derramado	kg
$\Delta h$	Altura do líquido acima do ponto de derrame	m
$\rho_1$	Densidade do líquido à temperatura de operação	kg/m <sup>3</sup>





## 1.Introdução

O ambiente competitivo tem obrigado as empresas a considerar o impacto ambiental provocado pelas suas atividades produtivas. Os consumidores, por sua vez, passaram a exigir das empresas, além da qualidade e preço, o seu compromisso com as questões sociais e ambientais.

A Dow Portugal tem investido na saúde e segurança dos seus colaboradores e comunidade local, com o intuito de manter o número zero de acidentes da fábrica. De forma a contribuir para esse número, surge a necessidade desta dissertação.

Realizada no Departamento de Produção da Dow Portugal sediada em Estarreja, durante o estágio curricular no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, esta dissertação teve como principal objetivo o levantamento das válvulas da fábrica e posterior avaliação das mesmas seguindo critérios bem estabelecidos, obtendo assim uma classificação destas como válvulas de bloqueio de emergência, a necessidade de estas serem atuadas remotamente, e de serem válvulas do tipo *firesafe*.

De forma a cumprir o objetivo principal do trabalho foram necessárias as seguintes fases:

- Leitura e compreensão de documentos fornecidos pela empresa para conhecimento de todo o processo, assim como de todos os conceitos envolvidos no trabalho proposto;
- Levantamento de todas as potenciais válvulas de bloqueio de emergência e confirmação das mesmas no campo junto de um operador experiente;
- Classificação de todas as válvulas selecionadas quanto à sua função como válvula de bloqueio de emergência, a sua necessidade de ter uma atuação remota e conter uma construção do tipo *firesafe*. Esta classificação foi possível a partir de um ficheiro Excel<sup>®</sup> que expunha alguns critérios já pré-definidos.

Contudo, devido a questões de confidencialidade, o trabalho realizado não pode ser apresentado na íntegra. Para demonstração do trabalho proposto e acrescentar valor a esta dissertação, recorreu-se a uma simulação em Aspen Plus<sup>®</sup> de uma parte da fábrica, unidade de metanol. Adicionalmente, é apresentado o procedimento de cálculo das válvulas de proteção de um tanque atmosférico.



## **2.A empresa e seu processo produtivo**

No presente capítulo é realizada uma breve apresentação da empresa onde foi realizada esta dissertação, assim como uma abordagem ao seu processo produtivo. Por fim, é ainda realizada uma identificação das áreas da fábrica onde o trabalho incidiu.

### **2.1. Dow-Portugal**

A *Dow Chemical Company* foi fundada em 1887 nos Estados Unidos, por Herbert Henry Dow com o intuito de iniciar um negócio de produtos químicos com espírito empreendedor e de inovação.

A implantação da Dow Portugal no Eco-parque em Estarreja, em 1979, deveu-se principalmente ao facto deste complexo produzir a maior parte das matérias-primas necessárias para implementar uma unidade fabril de isocianatos poliméricos de base MDI (4,4' Metil Difenil Diisocianato), trazendo assim benefícios maioritariamente económicos [1]. Esta elevada interdependência entre a Dow Portugal e as restantes empresas do Complexo Químico de Estarreja pode ser verificada na Figura 2.1.

Como já foi referido, a Dow Portugal tem como produto final o isocianato polimérico de base MDI, também denominado por PMDI (Poli(-metil difenil isocianato)). Este produto aliado com poli-álcoois forma o poliuretano que é um material plástico, versátil e maneável, que se destina a várias aplicações quer sob a forma de espuma flexível, quer no aspeto de espuma rígida [2].

A produção de PMDI foi iniciada em 1982 pela Isopor, sendo esta mais tarde adquirida pela Dow Portugal. O investimento na segurança do processo produtivo tem sido um pressuposto para a evolução da fábrica, apostando na aplicação dos sistemas tecnológicos mais avançados. Com a expansão da capacidade produtiva em 2009, procederam à construção de edifícios de enclausuramento de áreas onde é utilizado o fosgénio, permitindo assim reduzir a zero qualquer possibilidade de emissão deste químico para a atmosfera [3].

Após a sua instalação em Estarreja, a Dow Portugal trabalha para manter o número zero de acidentes, investindo assim na saúde e segurança dos seus colaboradores e comunidade local.

### **2.2. Processo Produtivo**

O sistema processual é compreendido por diferentes Áreas Processuais, caracterizadas por:

- Unidade PMDA (Amina Polimérica);
- Unidade de Fosgénio;
- Unidade PMDI;

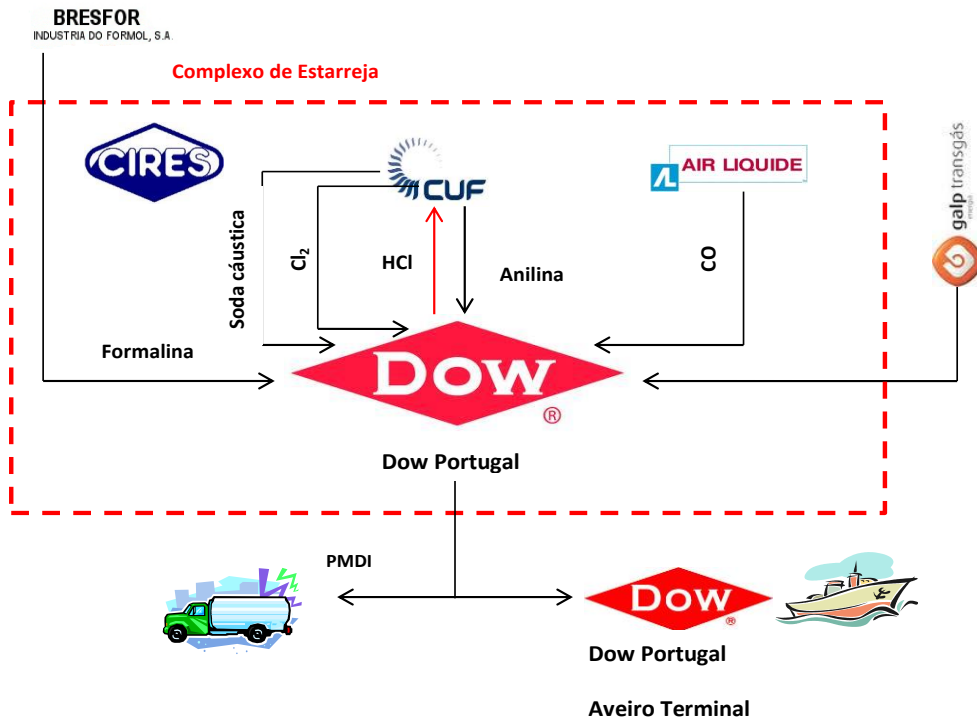


Figura 2. 1 – Fluxo de matérias-primas e produtos da Dow Portugal. [Adaptado [4]].

O processo inicia-se com a produção da amina polimérica (Unidade PMDA), e a formação do produto final provém da sua reação com o fosgénio, como se apresenta na Figura 2.2. De seguida encontra-se uma breve explicação das três unidades referidas acima.

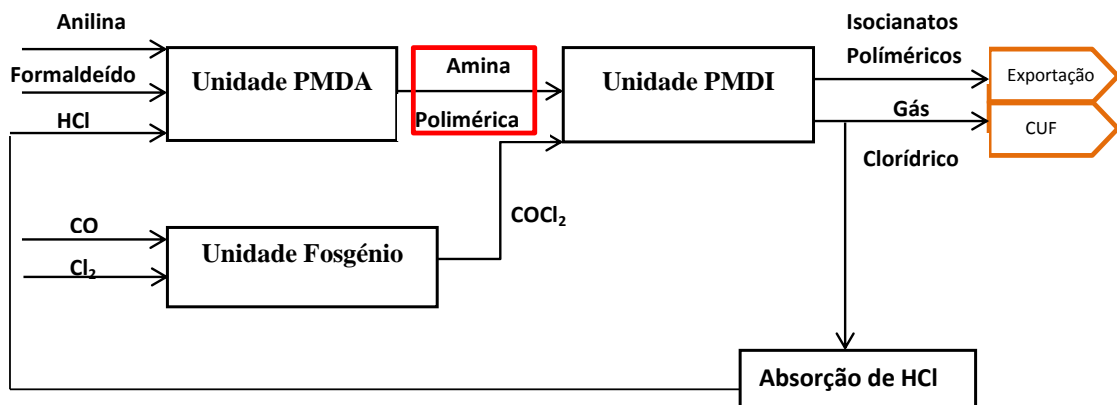
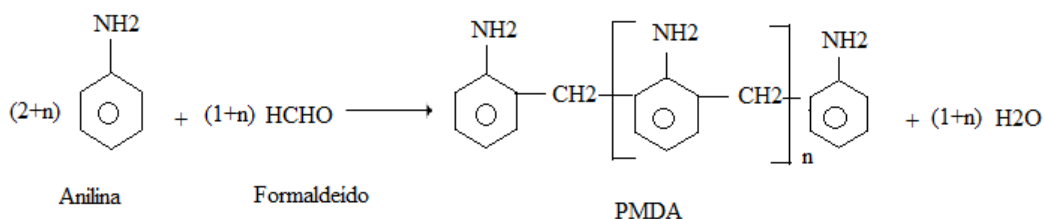


Figura 2. 2 – Esquema de produção da fábrica de PMDI. [Adaptado [4] ]

### 2.2.1. Unidade PMDA

A produção de PMDI inicia-se na Unidade PMDA com a produção de amina polimérica intermediária a partir da reação da anilina com a formalina (formaldeído em solução aquosa a 45%) na presença de um catalisador ácido, o ácido clorídrico. Esta amina designada por PMDA é basicamente constituída por MDA (4,4' Diamino Difenil Metano) e respetivos oligómeros, sendo assim um produto intermediário utilizado na produção de PMDI (produto final) [1,4]. A equação química geral da reação pode ser representada da seguinte forma:



A quantidade de MDA formada relativamente aos oligómeros é função da razão molar entre a anilina e o formaldeído e a temperatura da reação.

Após a formação da anilina polimérica, o ácido clorídrico deixa de ser necessário, sendo neutralizado com soda cáustica (NaOH) originando uma fase aquosa e uma fase orgânica que são separadas num decantador por diferenças de densidades. A fase aquosa sai pela parte inferior do decantador, correspondendo à fase mais densa, seguindo para uma coluna de destilação onde é separada a anilina pelo topo, para assim poder entrar novamente no processo. A corrente de fundo constituída essencialmente por salmoura (solução aquosa de soda cáustica, mais conhecido por *brine*), com vestígios de anilina segue para a ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuais), SIMRIA, após neutralização interna [1,2].

Quanto à amina polimérica, esta passa por um sistema de lavagem e destilação para extrair o excesso de anilina utilizado na reação inicial. A amina que sai pela parte inferior da coluna de destilação é misturada com o monoclorobenzeno (MCB) que funciona como solvente e posteriormente enviada para um reservatório de armazenagem [1,2].

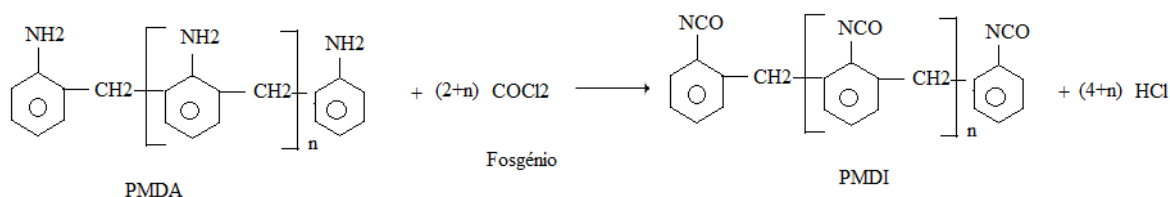
### 2.2.2. Unidade Fosgénio

Na unidade de fosgénio, é produzido o fosgénio ( $\text{COCl}_2$ ) por reação do monóxido de carbono (CO) com o cloro ( $\text{Cl}_2$ ), na presença de um catalisador, o carvão ativado. O fosgénio gasoso proveniente dos reatores é submetido a uma condensação em permutadores com o solvente monoclorobenzeno (MCB). O não condensado constituído essencialmente por CO que não reagido é enviado para o incinerador.

O fosgénio líquido é misturado com o MCB e enviado para um reservatório intermédio para posteriormente ser utilizado na unidade PMDI [1,2].

### 2.2.3. Unidade PMDI

Nesta unidade é produzido o Isocianato polimérico, também chamado de PMDI, sendo uma mistura de isocianatos com diferentes pesos moleculares em que o composto químico mais abundante e mais importante é o MDI. A primeira reação nesta unidade é uma reação de fosgenação entre a solução de amina e a solução de fosgênio, e o posteriormente é obtido o PMDI por polimerização por condensação, descrito na equação abaixo.



Após esta reação é obtido o produto final PMDI, e o HCl (ácido clorídrico) como subproduto. Sendo assim, torna-se necessária a separação de compostos devido ao HCl formado como subproduto, ao fosgênio em excesso e ao MCB que não foi consumido. A separação do HCl e do fosgênio é realizada através de uma coluna de absorção, que através da injeção de MCB frio, absorve o fosgênio para o fundo da coluna deixando o HCl sair pelo topo. A separação de PMDI e MCB é realizada em colunas de destilação, onde a corrente de fundo é constituída por PMDI purificado, seguindo para a armazenagem.

A corrente de topo constituída por MCB e impurezas é purificada na coluna de destilação. Pelo topo desta coluna sairá MCB puro que voltará a ser utilizado no processo, e pela base sairão as impurezas e algum MCB que serão incinerados em equipamentos apropriados dentro das instalações da Dow Portugal [1,2].

O presente trabalho incidiu sobre todas as unidades da fábrica identificadas, incluindo ainda a área de armazenagem e a área das utilidades.

Como já foi referido ao longo do trabalho, esta dissertação apenas será aplicada na unidade de metanol da fábrica.

O metanol entra no processo como constituinte da formalina na unidade PMDA para a formação da amina polimérica. Após a formação desta, a corrente processual identificada na Figura 2.2 a vermelho, passa por um processo de purificação, com o objetivo da remoção do metanol. Na secção 4.3 do trabalho é mostrado com mais pormenor as características e funcionamento desta unidade como um caso de estudo.

O tipo de válvulas identificadas em todo o trabalho foram válvulas de gaveta. Este tipo de válvulas são normalmente utilizadas onde a sua manipulação é raramente necessária, e são aplicadas em casos onde a sua posição de funcionamento normal é de abertura total ou fechada [5].

### **3. Estado da arte**

O presente capítulo inicia-se com uma breve introdução à evolução em segurança industrial, seguindo-se com uma lista de acidentes em refinarias por ordem cronológica nos últimos 20 anos. De seguida são tratados conteúdos tais como a Análise de Proteção em Camada, o índice de explosão e fogo, índice de exposição química, e válvulas de bloqueio de emergência. A abordagem destes conceitos tornou-se fundamental para a elaboração do objetivo proposto da presente dissertação e como tal, a sua compreensão. Todos estes conceitos são adotados e aplicados pelas indústrias químicas com o intuito de prevenção de acidentes e melhorarem a segurança geral das fábricas e seus colaboradores, e fizeram parte dos critérios utilizados para a classificação das válvulas, principalmente como válvulas de bloqueio de emergência.

#### **3.1. A evolução na segurança industrial**

A década de 1960 marcou o início da evolução resultando em grandes mudanças nas indústrias químicas, óleo e petróleo [6]. A crescente diversidade de produtos produzidos pelas indústrias de processos químicos tornou mais comum a utilização de reatores, colunas e tanques de armazenagem de substâncias perigosas a temperaturas e pressões elevadas nestas indústrias. Acidentes nestas unidades causados por falha do material (como por exemplo, fugas nos tanques de armazenagem), erros operacionais (como aumento da temperatura e pressão), ou perturbações externas, podem ter consequências catastróficas [7].

Na Tabela 3.1 encontram-se casos de incêndios e explosões em refinarias nos últimos 20 anos. Como podemos verificar são imensos os casos de incêndios e explosões nestas indústrias, sendo assim, a proteção contra explosões e incêndios reveste-se de grande importância na segurança, visto os seus efeitos poderem ser devastadores causando danos graves nas pessoas, instalações e meio ambiente. Muitos de estes acidentes aconteceram em áreas e tanques de armazenamento.

Caso uma explosão ocorra num intervalo de tempo ou espaço na presença de seres humanos, estes ficam expostos a riscos devido aos efeitos incontrolláveis das chamas e da pressão que podem provocar a lesão e até a morte de muitos trabalhadores.

Felizmente este tipo de acidentes não são os mais frequentes em acidentes de trabalho, embora tenham consequências dramáticas em termos de perdas de vidas e de custos económicos.

Tabela 3. 1 – Casos de incêndios e explosões em refinarias nos últimos 20 anos.

<b>27 de Maio de 1994</b> [9,10] <i>Shell Chemical Plant</i> , Estados Unidos	Uma explosão resultante de uma reação química anormal durante a produção de borracha termoplástica. O fogo envolveu parte da zona de armazenagem destruindo 5 tanques atmosféricos.
<b>13 de Dezembro de 1994</b> [9] <i>Terra International, Inc., Port Neal Complex</i> , Estados Unidos	Uma forte explosão na área de processo do nitrato de amônio que resultou na morte de 4 trabalhadores e 8 feridos graves. A explosão que criou uma cratera de 30 metros de diâmetro foi sentida a mais de 30 km de distância. Uma investigação realizada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, <i>Environmental Protection Agency</i> ) concluiu que a explosão foi iniciada por uma reação de decomposição térmica acelerada como resultado direto de condições e procedimentos inseguros.
<b>22 de Junho de 1997</b> [9] <i>Shell Chemical Plant</i> , Texas	Uma explosão resultando num incêndio numa unidade de olefinas, devido a uma falha numa válvula de retenção. Cerca de 30 trabalhadores tiveram ferimentos leves e as instalações e residências nas proximidades foram amplamente destruídas. Um relatório realizado pela Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA, <i>Occupational Safety and Health Administration</i> ) afirmou que as válvulas não tinham sido devidamente projetadas e fabricadas para o serviço. Falta de instrução aos operadores para verificar a posição das válvulas antes de iniciar o processo também foram assinalada.
<b>14 de Setembro de 1997</b> [11,12] <i>Hindustan Petroleum Corporation</i> , Índia	Explosão seguida de incêndio devido a uma fuga num gasoduto que transportava gás de petróleo liquefeito (LPG, <i>Liquefied Petroleum Gas</i> ) a partir de um terminal portuário para a refinaria. A maior parte da instalação foi destruída e 56 pessoas foram declaradas mortas.
<b>25 de Setembro de 1998</b> [9,13] <i>Esso's natural gas</i> , Austrália	O incidente ocorreu quando excesso de fluxo foi introduzido na coluna de absorção. O condensado começou a transbordar pela secção inferior da coluna, originando uma nuvem de vapor que se tornou numa explosão. O fogo permaneceu durante dois dias e meio.
<b>2 de Dezembro de 1999</b> [14,15] <i>Thai Oil Refinery</i> , Tailândia	Incêndio após explosão ocorreu num tanque de armazenagem de gasolina devido ao esquecimento de uma válvula que ficou aberta enquanto o tanque estava a ser carregado. O fogo foi iniciado por um motor de um carro de um funcionário que tentava abandonar o local. O incêndio durou até 35 horas resultando na morte de 8 pessoas e 13 feridos.
<b>25 de Junho de 2000</b> [16-18] <i>Kuwait's Mina Al-Ahmadí Refinery Oil</i> , Kuwait	Explosão seguida de incêndio que ocorreu durante tentativas de controlo de um vazamento de gás nos gasodutos, resultando em 4 mortes e 49 feridos. Todos os trabalhadores foram evacuados logo após a explosão, tendo o fogo se instalado até 9 horas depois.
<b>15 de Março de 2001</b> [19] Refinaria Petrobás, Rio de Janeiro	Dois explosões numa das colunas da plataforma, provocou a morte de 11 pessoas da equipa de emergência. Segundo a APN (Agência Petroleira de Notícias) as principais causas do acidente foram erros de projeto, manutenção e operação.
<b>21 de Setembro de 2001</b> [9,20] <i>Azote Fertilisant</i> , França	Uma enorme explosão num tanque de armazenagem de nitrato de amónia de 300 toneladas. A explosão teve a força de um terramoto de magnitude 3.2 na escala de Richter. 30 pessoas foram mortas e cerca de 3000 ficaram feridas.
<b>14 de Agosto de 2003</b> [21] Companhia Hispano-Argentina Repsol-YPF SA, Espanha	Explosão que provocou um incêndio num tanque de armazenagem da refinaria. O acidente resultou em oito pessoas mortas e sete feridos.
<b>19 de Janeiro de 2004</b> [9,22] Sonatrach, Argélia	Ocorreu uma explosão na planta de liquefação de gás natural, destruindo o edifício da administração e oficina de manutenção. Pelo menos 27 pessoas morreram e 74 ficaram feridas. As investigações indicaram que a explosão terá ocorrido devido á libertação de hidrocarbonetos para a atmosfera.
<b>20 de Janeiro de 2004</b> [9,22] <i>PT Petrowidada Complex</i> , Indonésia	O superaquecimento de um equipamento da planta da fábrica provocou uma explosão seguida de incêndio. O incidente levou à evacuação de centenas de pessoas, e à destruição de cinco casas devido à explosão de alguns dos tanques de amónia. Duas pessoas morreram e 68 ficaram feridas.
<b>23 de Abril de 2004</b> [9] <i>Formosa Plastics</i> , Estados Unidos	Após uma explosão numa fábrica de policloreto de vinilo cinco pessoas foram mortas e duas gravemente feridas. A explosão ocorreu num reator que misturava o cloreto de vinilo e o acetato de vinilo, sendo sentida num raio de 8 km. As causas para o incidente foram falta de manutenção dos equipamentos de proteção contra incêndio, inspeções inadequadas e falhas de reparação.
<b>31 de Julho de 2004</b> [23]	Um violento incêndio ocorreu durante a substituição de 18 linhas de oleodutos que ligam o terminal petrolífero à Petrogal



Petrogal, Matosinhos	resultando 32 feridos. Segundo um relatório interno, o desastre resultou de procedimentos de segurança insuficientes. Quanto à fonte de ignição, terá sido proveniente de trabalhos que estavam a decorrer próximos da linha.
<b>1 de Setembro de 2004</b> [24,25] <i>Sasol's Ethylene Plant, África do Sul</i>	Explosão provocada devido a uma fuga de gás, que foi iniciada devido a trabalhos de manutenção. O incidente provocou a morte de 6 pessoas.
<b>27 de Outubro de 2004</b> [26,27] <i>Oil Refinery in Danqing, China</i>	Explosão seguida de incêndio iniciada por faíscas durante a manutenção de um tanque de água na unidade de recuperação de enxofre da refinaria. O incidente resultou na morte de 7 trabalhadores.
<b>4 de Janeiro de 2005</b> [9] Canadá	Incêndio que ocorreu numa unidade que convertia betumes em crude. O fogo instalou-se durante 9 horas, não havendo registo de feridos. A empresa anunciou que a causa mais provável do incêndio poderá ter sido uma rutura numa das linhas.
<b>23 de Março de 2005</b> [28] <i>BP's Texas City Refinery, Texas</i>	Explosão seguida de incêndio durante o arranque de uma unidade de isomerização. O acidente ocorreu devido à abertura de uma válvula de alívio, libertando hidrocarbonetos para a atmosfera através de uma tubagem de ventilação. A ignição da nuvem de vapor inflamável causou uma enorme explosão. 15 trabalhadores e 180 ficaram feridos.
<b>10 de Dezembro de 2005</b> [9] Alemanha	Uma libertação de hexano para a atmosfera tendo como fonte de ignição um motor elétrico causou uma explosão. No final, resultaram cerca de 20 feridos.
<b>11 de Dezembro de 2005</b> [29] <i>Buncefield Oil Depot, Reino Unido</i>	Explosão seguida de incêndio devido a falha dos alarmes de segurança que não detetaram que um tanque de gasolina estava a encher a uma taxa superior do seu funcionamento normal. Resultaram alguns feridos graves e ligeiros.
<b>29 de Abril de 2006</b> [14] <i>Plaintiff Huntsman Corporation's, Texas</i>	Uma explosão e incêndio ocorrido na unidade de refrigeração do etileno devido a um escape dos hidrocarbonetos de um sistema de tubagens. Embora não tenham ocorrido ferimentos, a planta sofreu danos físicos extensos.
<b>20 de Março de 2007</b> [9] <i>ShinEtsu Chemical's Plant, Japão</i>	Explosão seguida de incêndio leva ao ferimento de 17 pessoas que trabalhavam no local. O fogo foi extinto no próprio dia.
<b>18 de Fevereiro de 2008</b> [9] <i>Oil Refinery in Big Spring, Texas</i>	Uma explosão seguida de incêndio provocada durante o arranque da unidade de propileno após a falha de uma bomba. A fonte de ignição da explosão não é conhecida. Um funcionário foi ferido, e uma pessoa foi atingida por detritos enquanto passava nas estradas das proximidades. O fogo foi controlado no próprio dia.
<b>23 de Outubro de 2009</b> [30,31] <i>Caribbean Petroleum Corporation, Porto Rico</i>	Uma enorme explosão na área de armazenagem de petróleo desencadeou um incêndio que se prolongou durante dois dias e meio. Mais de 1500 pessoas foram evacuadas não havendo número de mortes registadas.
<b>25 de Agosto de 2012</b> [32,33] Refinaria na Amuay, Venezuela	Explosão em tanques de armazenagem da refinaria seguida de incêndio, devido a um vazamento de gás. O acidente matou quase 50 pessoas, tendo o fogo se instalado durante três dias. No final nove tanques de armazenagem foram afetados como efeito da explosão.
<b>27 de Abril de 2013</b> [34,35] <i>Marathon Detroit Refinery, Estados Unidos</i>	Explosão seguida de incêndio de um tanque de combustível diesel durante trabalhos de manutenção, sendo desconhecida a causa do incidente. O fogo instalou-se durante duas horas, ocorrendo o ferimento de um dos funcionários da empresa e cerca de 3000 pessoas foram evacuadas.

A fim de evitar ou pelo menos reduzir a frequência da ocorrência de tais acidentes, são necessários esforços adicionais para elevar o nível de segurança, gestão de perigo e preparação para emergências. Essa percepção e a sensibilização da opinião pública para esta questão, levaram ao desenvolvimento de técnicas de novos processos para a realização de avaliação de riscos e avaliação da segurança de indústrias de processos químicos, isolados ou em conjunto, como é o caso de complexos químicos [6,7].

Métodos de avaliação de risco tais como a Análise de Proteção em Camadas (LOPA, *Layer of Protection Analysis*), Índice de Explosão e Fogo ( F&EI, *Fire and Explosion Index*) e o Índice de Exposição Química (CEI, *Chemical exposure Index*), têm sido muito adotados pela indústria química. No caso do LOPA, este permite determinar se o número de camadas de proteção para o cenário especificado é suficiente, e por consequência se é necessária a adição de cadeias de proteção individuais. [36,37] O F&EI e o CEI são métodos que estimam os perigos de uma unidade de processo, e da saúde das pessoas dentro das fábricas e comunidades vizinhas, respetivamente.

Para além da utilização deste tipo de métodos de risco, o empregador deve considerar a substituição das substâncias perigosas ou tóxicas por materiais de menor risco, promover a contenção destes materiais, prevenir os desvios de variáveis do processo (temperatura, pressão, fluxo) através da disponibilização de sistemas automáticos de controlo, alarmes, alívios de pressão e o fornecimento de equipamento de combate a incêndio.

As boas práticas operacionais e de gestão devem também ser incluídas oferecendo instrução escrita do uso de substâncias perigosas e os riscos envolvidos, formação adequada do pessoal, fornecimento de vestuário de proteção e exames médicos regulares dos trabalhadores [8].

Este trabalho insere-se na prevenção de ocorrência deste tipo de incidentes, com a identificação de válvulas que necessitam ser acionadas no caso de uma fuga ou incêndio (válvulas de bloqueio de emergência), bloqueando totalmente o fluxo, reduzindo assim o potencial de incêndio ou explosão, e uma melhoria na segurança geral da planta.

### **3.2. Análise de Proteção e Camada**

A reatividade química fora do controle levou a grandes perdas na indústria química. Regulamentações e legislações podem desempenhar um papel importante na utilização segura de produtos químicos, mas é da responsabilidade dos seus produtores e usuários avaliar e controlar os riscos das substâncias químicas. Os possíveis perigos e riscos reativos não estão associados apenas com as propriedades intrínsecas das substâncias químicas, mas também com as condições de processo específicas [38].

A Análise de Proteção em Camada (LOPA, *Layer Of Protective Analysis*) é uma metodologia de risco semi-quantitativa, e muito adotada pelas indústrias de processo [39]. Esta

metodologia permite determinar se o número de camadas de proteção para o cenário especificado é suficiente, e por consequência se é necessária a adição de cadeias de proteção individuais (IPL's, *Individual Protective Layers*) adicionais [36,37]. A Figura 3.1 identifica as possíveis camadas de proteção típicas de um projeto de processo.

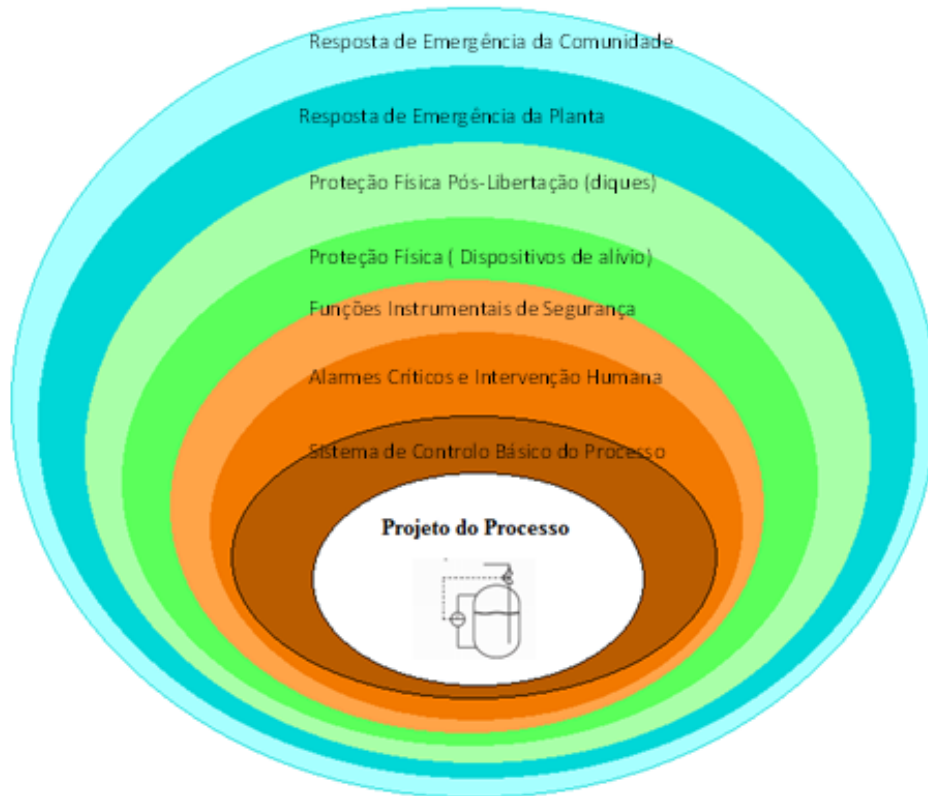


Figura 3. 1 – Possíveis camadas de proteção de um processo [Adaptado [39]].

Um cenário LOPA é um evento não desejado ou uma sequência de eventos que levam a uma consequência indesejada. Cada cenário contém pelo menos dois elementos: um evento inicial e uma consequência [36,37].

O evento inicial é o evento que inicia a cadeia de eventos que leva à consequência indesejada, podendo ser agrupados em três tipos gerais: eventos externos (incluem fenómenos naturais), falhas dos equipamentos e falhas humanas.

As consequências são os efeitos indesejados relativamente ao cenário identificado. No LOPA, as consequências são estimadas por ordem de magnitude e severidade [36,40].

O risco de um evento adverso é a combinação da probabilidade ou da frequência de ocorrência e da sua gravidade. A probabilidade é a possibilidade do evento ocorrer em determinadas circunstâncias e a frequência é a taxa de ocorrência de eventos por unidade de tempo. A gravidade da consequência é o grau de dano causado pelo evento [38].

O risco de processo é avaliado na ausência de camadas de proteção, sendo depois comparado com o risco tolerável. Risco tolerável pode ser definido pelo proprietário/operador de uma instalação, por uma seguradora, ou por um órgão governamental/regulador. Se o processo de risco é igual ou menor do que o risco tolerável, nenhuma camada de proteção é necessária. Se o risco de processo é maior que o risco tolerável, são necessárias camadas de proteção para impedir ou reduzir os riscos de processo [6,41].

Camadas Protetoras Individuais (IPL, *Individual Protective Layers*) são dispositivos, sistemas ou ações, que são capazes de impedir que um cenário ocorra levando a uma consequência indesejada. Todas estas camadas são independentes umas das outras, de modo a que qualquer falha de uma das camadas não afete o funcionamento das restantes. Estas camadas podem ser tanto de natureza preventiva, evitando a ocorrência do cenário, ou atenuantes, minimizando os efeitos de consequências [40,41].

O LOPA é tipicamente aplicado após uma análise quantitativa de perigos ter sido concluída, fornecendo à equipa do LOPA uma lista de cenários de perigo com descrições das consequências associadas. Este método pode ser aplicado em qualquer ponto do ciclo de vida de um projeto ou processo, mas é mais eficaz quando os diagramas de fluxo de processos estão completos e os diagramas de instrumentação e tubagens (P&ID's, *Piping and Instrumentation Diagram*) estão em desenvolvimento. Para os processos existentes, o LOPA deve ser utilizado durante ou após um estudo de operabilidade e riscos (HAZOP, *Hazard and Operability Study*) [6,41].

### **3.3. Índice de Explosão e Fogo**

Existem vários índices de risco disponíveis como ferramentas para prevenção de perdas de processos químicos e gestão de risco. Embora nenhuma metodologia de índice consiga cobrir todos os parâmetros de segurança, alguns destes métodos têm mostrado ser bastante robustos. O Índice de Explosão e Fogo (F&EI, *Fire and Explosion Index*) é a ferramenta mais conhecida e utilizada nas indústrias químicas [42].

O Índice de Explosão e Fogo foi emitido pela primeira vez pela *American Dow Chemical Company* em 1964, e rapidamente se tornou num índice abrangente que dá um valor relativo do risco de perdas da unidade de processo individual devido a potenciais incêndios e explosões [43].

O método F&EI estima os perigos de uma unidade de processo com base nas propriedades químicas e de armazenagem de materiais. Quando utilizado para avaliar o projeto de uma planta nova, o índice é normalmente calculado após o diagrama de instrumentação e processo e o arranjo dos equipamentos estarem preparados. Este índice é apenas aplicado a unidades de processo, não cobre armazéns, utilidades ou salas de controlo, assim como perigos

de toxicidade e corrosão [44]. Para a determinação do índice de fogo e calor são necessários vários passos, que se encontram apresentados na Figura 3.2.

Na Tabela 3.2 encontram-se as equações envolvidas em cada passo no procedimento de cálculo do índice de fogo e explosão.

O fator material é um número que indica a magnitude da energia potencial libertada pelo material em avaliação em caso de fogo ou explosão produzida por combustão ou reação química. O guia de cálculo do índice de fogo e explosão inclui uma lista de fatores material para compostos muito utilizados na indústria química. No entanto, quando estes valores não são encontrados na tabela, estes podem ser obtidos a partir do seu índice de inflamabilidade e de reatividade, como podemos verificar na Tabela 3.3 [43,44].

Para determinação do fator material do material envolvido é necessário o conhecimento do ponto de inflamabilidade do material, o seu ponto de ebulição, índice de inflamabilidade e índice de reatividade.

No que diz respeito ao ponto de inflamabilidade, este corresponde à temperatura mais baixa à qual o líquido liberta vapor suficiente para queimar quando lhe é aplicada uma chama ou fonte de ignição [45-47].

Quanto ao índice de inflamabilidade e reatividade, são valores estabelecidos pela Associação de Proteção Nacional de Fogo (NFPA, *National Fire Protection Association*), que fornecem informações sobre o composto envolvido. Estes índices variam de uma escala de 0 a 4, indicando o risco mínimo e máximo, respectivamente[48,49]. Informações mais detalhadas encontram-se no **Anexo A**.

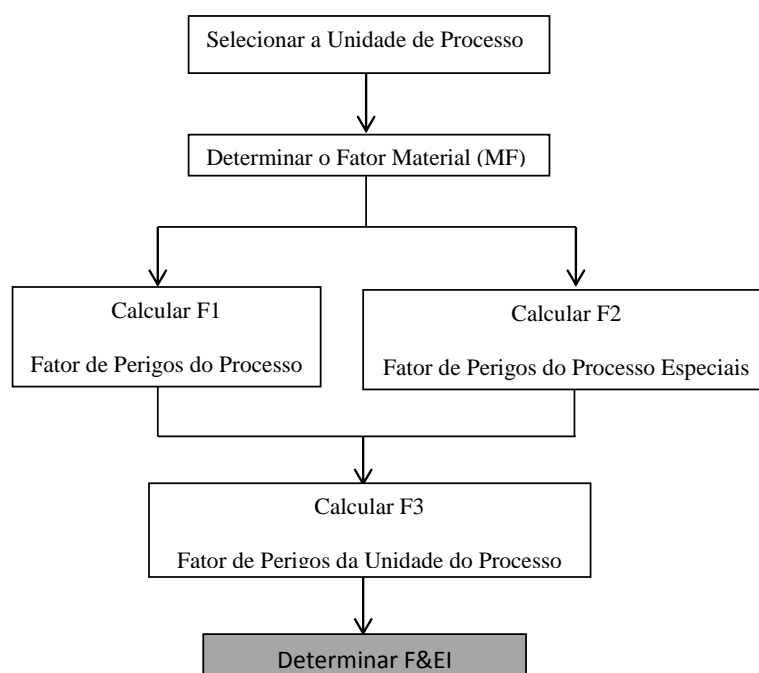


Figura 3. 2 – Procedimento de cálculo do Índice de Explosão e Fogo [Adaptado [44]].

Tabela 3. 2 – Equações necessárias para o cálculo do Índice de Explosão e Fogo [44].

Designação	Equação	Unidades
Fator Material (MF)	$MF = -\Delta H_C \times 10^{-3}$	(3.1)
Fator de riscos de processos gerais (F1)	$F1 = 1 + \sum \text{Fatores da Tabela 3.4}$	(3.2)
Fator de riscos específicos do processo (F2)	$F2 = 1 + \sum \text{Fatores da Tabela 3.5}$	(3.3)
Fator de risco das unidades de processo (F3)	$F3 = F1 \times F2$	(3.4)
Índice de Exposição ao Fogo	$F\&EI = MF \times F3$	(3.5)
Raio de Exposição ao Fogo	$ROE = 0.3048 \times 0.84 \times F\&EI$	m (3.6)
Área de Exposição ao Fogo	$AOE = \pi \times ROE^2$	m <sup>2</sup> (3.7)

Tabela 3. 3 – Determinação do fator material baseado no ponto de inflamabilidade, ponto de ebulição, índice de risco para a saúde e índice de reatividade [44].

Líquidos e gases inflamáveis ou combustíveis	Índice de Inflamabilidade	Índice de reatividade				
		0	1	2	3	4
Não Combustíveis	0	1	14	24	29	40
Ponto de Inflamabilidade (P.I.) > 200°F (>93.3°C)	1	4	14	24	29	40
100°F (37.8°C) < P.I. ≤ 200°F (93.3°C)	2	10	14	24	29	40
73°F(22.8°C) ≤ P.I. < 100°F (37.8°C) ou P.I. < 73°F (<22.8 °C) e Ponto de Ebulição ( P.E.) ≥ 100°F (≥ 37.8°C)	3	16	16	24	29	40
P.I. < 73°F (<22.8°C) e P.E. < 100°F (< 37.8°C)	4	21	21	24	29	40

De seguida, é determinada a soma das magnitudes dos riscos de processo gerais (F1), que são características do processo que têm o potencial de afetar a severidade da perda de um incidente [42, 45].

Este fator contém seis itens sendo que cada um deles está associado a um intervalo como podemos verificar na Tabela 3.4. Caso esse item não seja aplicado, o seu valor é zero [50].

Tabela 3. 4 – Perigos gerais do processo e respetivas gamas [44].

Perigos Gerais do Processo	Gama do Fator
<b>Fator Base</b>	1.00
A. Reações químicas exotérmicas	0.30-1.25
B. Processos Endotérmicos	0.20-0.40
C. Transferência e tratamento de materiais	0.25-1.05
D. Unidades de processo interiores ou fechadas	0.25-0.90
E. Acesso	0.20-0.35
F. Drenagem e controlo de fugas	0.25-0.50

O terceiro passo para o cálculo do F&EI corresponde ao cálculo do fator de riscos específicos do processo (F2), que contribui para a probabilidade de um incidente de perda.

Este fator contém 12 itens como podemos verificar na Tabela 3.5. O seu procedimento de cálculo é igual a F1 [45,50].No que diz respeito a todos os itens identificados nas Tabelas 3.4 e 3.5, estes encontram-se detalhados no Anexo B.

Posteriormente à determinação destes dois fatores, é calculado o fator de risco da unidade do processo por multiplicação do fator de riscos de processo gerais e do fator de riscos específicos do processo que será utilizado no cálculo do valor do F&EI.

Como se pode verificar na Tabela 3.2, o valor de F&EI é proporcional ao fator material e ao fator de risco da unidade do processo. Isto significa que quanto maior a energia potencial libertada pelo material em avaliação, e quanto maior os fatores de risco, maior será o valor do F&EI e o seu grau de perigo. De acordo com o valor de F&EI, o grau de perigo associado pode variar desde ligeiro ao mais severo, como podemos verificar na Tabela 3.6.

Baseado ainda no cálculo deste índice, é possível calcular o raio de exposição (ROE, *Radius Of Exposure*) e a área de exposição (AOE, *Area Of Exposure*) que demonstram a gama do risco em caso de acidente ou explosão, sendo que qualquer equipamento dentro desta área estará exposto ao perigo [43,44]. Para avaliação de equipamentos que podem ser danificados em caso de incêndio ou explosão, é considerado um *volume cilíndrico em torno da unidade de processamento*.

Este volume apresenta uma área de base igual à área de exposição e uma altura igual ao raio de exposição como é apresentado na Figura 3.3

É importante referir que um incêndio e/ou explosão não se propagam num círculo perfeito produzindo danos iguais em todas as direções. Os danos reais podem ser afetados pela posição dos equipamentos, a direção do vento e o arranjo da drenagem. Estes fatores influenciam o projeto de prevenção de perdas, no entanto, o círculo é considerado uma boa base de cálculo.

Tabela 3. 5 – Perigos específicos do processo e respetivas gamas [44].

Perigos específicos do Processo	Gama do Fator
<b>Fator Base</b>	1.00
G. Materiais tóxicos	0.20-0.80
H. Pressão sub-atmosférica (<500 mmHg)	0.50
I. Operações perto ou dentro da gama de inflamabilidade	
I.1. Áreas de tanques de armazenagem de líquidos inflamáveis	0.50
I.2 Perturbações no processo ou falha da purga	0.30
I.3.Sempre na gama de inflamabilidade	0.80
J. Explosão de pó	0.25-2
K. Pressão de alívio	
L. Temperatura baixa	0.20-0.30
M. Quantidade de inflamáveis/ Material instável	
M.1. Líquidos ou gases no processo	
M.2. Líquidos ou gases armazenados	
M.3. Combustíveis sólidos na armazenagem, poeiras no processo	
N. Corrosão e erosão	0.10-0.75
O. Fugas- juntas e enchimento	0.10-1.50
P. Utilização de equipamento de fogo	
Q. Sistema de troca de calor com óleo quente	0.15-1.15
R. Equipamento rotativo	0.50

Tabela 3. 6 – Grau de perigo do Índice de Explosão e Fogo [44].

Gama do índice F&EI	Grau de Perigo
1-60	Ligeiro
61-96	Moderado
97-127	Intermédio
128-158	Forte
≥ 159	Severo



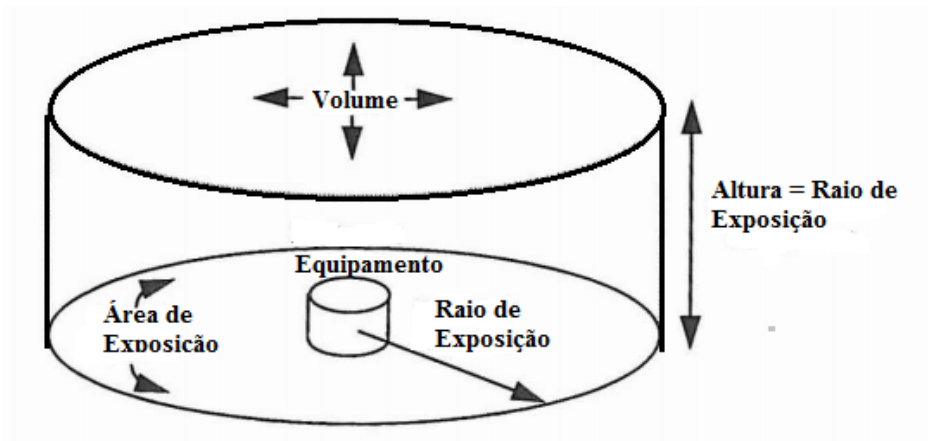


Figura 3. 3 – Representação gráfica da área de exposição e raio de exposição de um equipamento [Adaptado [44]].

O cálculo do F&EI é uma ferramenta para ajudar a determinar as áreas com maior potencial de perda de um determinado processo. Para além disto, este permite prever o dano físico e a interrupção de negócio (BI) que irá ocorrer em dólares no caso de um acidente [44]. Na equação (3.8) é representada de forma genérica a dependência da interrupção de negócios.

$$BI = f(DF, VPM) \quad (3.8)$$

Onde DF é o fator de danos (DF, *Damage Factor*), que é dependente do fator material e do fator de riscos de processo da unidade, como podemos verificar na Figura 3.4. Por sua vez, o VPM representa o valor de produção mensal.

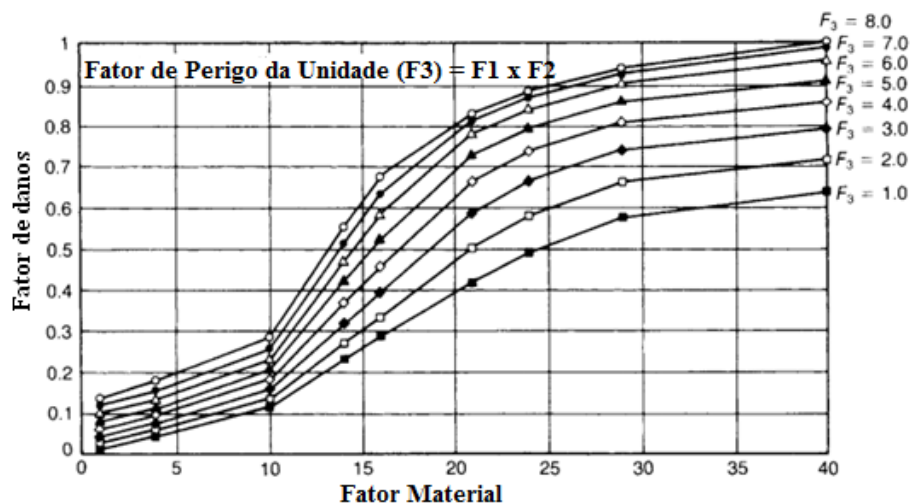


Figura 3. 4 – Determinação do fator de danos e sua dependência do fator material e fator de riscos da unidade do processo [Adaptado [44]].

Como podemos verificar na Figura 3.4, o fator material e o fator de risco das unidades do processo são diretamente proporcionais ao fator de danos. Isto significa que quanto maior o fator de danos maior será a perda em dólares da interrupção de negócios, o mesmo acontece com o aumento do valor da produção mensal. Podemos então concluir que as empresas que incluem materiais inflamáveis, combustíveis ou reativos no seu processo e que produzem muito ao longo do mês são as que correm maior risco de perdas físicas em caso de fogo ou explosão.

### 3.4. Índice de Exposição Química

O Índice de Exposição Química (CEI, *Chemical Exposure Index*) é um método simples de avaliação de perigo relativo para a saúde das pessoas dentro de fábricas de produtos químicos e comunidades vizinhas na ocorrência de um incidente de libertação de produtos químicos [46,50]. Este método pode ser aplicado a qualquer instalação de manuseamento de materiais tóxicos. Tal como o F&EI, o CEI não pode ser utilizado para definir se um determinado projeto é seguro ou não. No entanto, uma vez que este método fornece uma indicação dos efeitos tóxicos de produtos químicos sob condições específicas do processo, este pode determinar a segurança relativa de um processo em termos de toxicidade [50].

Neste método o objetivo da seleção de um cenário é determinar quais as tubagens ou equipamentos do processo com grande potencial em libertar quantidades significativas de produtos tóxicos para o ar. Quando um líquido sai de um tanque ou de um tubo, após uma falha, este pode simplesmente se espalhar no chão formando uma poça, pode formar uma poça e uma nuvem parcial de vapor, ou simplesmente uma nuvem de vapor que até o líquido residual é arrastado com o vapor sob a forma de pequenas gotas, como se encontra representado na Figura 3.5 por A, B e C, respetivamente [46].

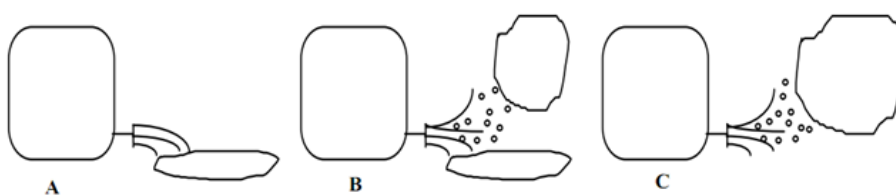


Figura 3. 5 – Representação das três formas possíveis de um líquido se comportar após a sua fuga de um tanque ou tubagem [Adaptado [46]].

O procedimento de cálculo do valor do CEI varia conforme o estado físico do composto em questão. Na Tabela 3.7 encontram-se os passos de cálculo necessários para a determinação do CEI, em caso de um gás ou de um líquido.

O caudal mássico transportado pelo ar, refere-se à quantidade total de material que entra na atmosfera ao longo do tempo, diretamente na forma de vapor, devido ao salpicar de líquidos ou por evaporação da poça formada.

Tabela 3. 7 – Equações necessárias para o cálculo do Índice de Exposição Química [46].

Designação	Equação	Unidades	
<b>Gases</b>			
Caudal mássico transportado pelo ar	$AQ = 4.75 \times 10^{-6} D^2 P_a \sqrt{\frac{MW}{T + 273}}$	$\left(\frac{kg}{s}\right)$	(3.9)
<b>Líquidos</b>			
Caudal mássico de líquido a ser derramado	$L = 9.44 \times 10^{-7} D^2 \rho_1 \sqrt{\frac{1000 \times P_g}{\rho_1} + 9.8 \Delta h}$	$\left(\frac{kg}{s}\right)$	(3.10)
Massa de líquido total derramada	$W_T = 900 \times L$	(kg)	(3.11)
Fração de vaporização por <i>flash</i>	$F_v = \frac{C_p}{H_v} (T_s - T_B)$		(3.12)
Massa total de líquido que forma a poça	$W_p = W_T (1 - 5F_v)$	(kg)	(3.13)
Área da poça	$A_p = 100 \frac{W_p}{\rho_1}$	(m <sup>2</sup> )	(3.14)
Caudal mássico propagado pelo ar produzida pelo <i>flash</i>	$AQ_f = 5 \times F_v \times L$	$\left(\frac{kg}{s}\right)$	(3.15)
Caudal mássico propagado pelo ar evaporado da superfície da poça	$AQ_p = 9.0 \times 10^{-4} (A_p^{0.95}) \frac{MW \times P_v}{T_c + 273}$	$\left(\frac{kg}{s}\right)$	(3.16)
Caudal mássico transportado pelo ar	$AQ = AQ_f + AQ_p$	$\left(\frac{kg}{s}\right)$	(3.17)
<b>Índice de Exposição Química</b>			
	$CEI = 655.1 \sqrt{\frac{AQ}{ERPG2}}$		(3.18)

No cálculo da fração de vaporização por *flash*, primeiro deve ser feita uma comparação da temperatura de operação do líquido com o seu ponto de ebulição à pressão atmosférica. Se a temperatura for inferior ao seu ponto de ebulição, a fração de vaporização por *flash* é zero. Se a temperatura for superior ao ponto de ebulição, então a fração de vaporização por *flash* deve ser calculada pela Equação 3.12.

No que diz respeito aos valores de  $C_p$  e  $H_v$ , estes já se encontram tabelados para imensos compostos. No entanto, se esta informação não for encontrada para determinado composto, pode ser utilizado como aproximação da razão entre a capacidade calorífica média do líquido e a sua entalpia de vaporização o valor 0.0044 [46].

Como ocorrem salpicos de líquidos, parte deste tem a forma de gotículas. As gotas demasiado pequenas são arrastadas pelo vapor, enquanto as gotas maiores caem no chão e formam uma poça. Como aproximação, a quantidade de material que é arrastado na forma de vapor é cinco vezes mais do que aquela que é derramada. Portanto, se 20% do material é derramado, todo o fluxo propaga-se pelo ar na forma de vapor, e não existe formação de poça. A quantidade total do material que contribui para a formação da poça ( $W_p$ ), assume que esta atinge um tamanho final ao fim de 15 minutos.

No cálculo da quantidade propagada pelo ar evaporada da superfície da poça ( $AQ_p$ ), é necessária a identificação da temperatura característica da poça. No caso do líquido estar à temperatura ambiente ou acima desta, mas abaixo do seu ponto de ebulição, a temperatura característica ( $T_c$ ) da poça é igual à temperatura de operação. Se a temperatura do líquido for igual ou superior à temperatura de ebulição, a temperatura característica é o ponto de ebulição do líquido [46].

### 3.5. Líquidos inflamáveis e combustíveis

Líquidos inflamáveis e combustíveis são líquidos que podem queimar quando criadas todas as condições necessárias. Estes são classificados como líquidos inflamáveis ou combustíveis líquidos de acordo com o seu ponto de inflamabilidade (*flashpoint*). Quanto aos líquidos inflamáveis, estes podem queimar à temperatura ambiente. No que diz respeito aos líquidos combustíveis, estes apenas têm a capacidade de queimar a temperaturas que normalmente são acima da temperatura ambiente [47].

Para que um fogo se inicie e continue a queimar são necessários três elementos, um combustível, oxigénio (ar e agentes oxidantes) e uma fonte de ignição que pode ser uma chama ou faísca [51].

Contudo, o fogo não é a única preocupação, o desencadear de uma explosão pode trazer consequências ainda mais graves. Uma explosão é uma libertação repentina de energia, causando uma onda de choque de pressão. Esta onda de choque provocada é muitas vezes a responsável pela destruição de edifícios e pela causa de danos físicos para as pessoas como consequência de objetos voadores projetados [51]. As explosões podem ocorrer durante uma série de atividades diferentes, como por exemplo devido a fugas de gases ou líquidos inflamáveis para a atmosfera, que na presença de ar criam uma atmosfera explosiva, que pode ser iniciada com uma chama ou outra

fonte de ignição, durante a descarga ou operações de enchimento em que este tipo de operações decorrem, devido à eletricidade estática que pode iniciar a explosão ou incêndio, e durante trabalhos como soldadura, cortes ou moagem próximos da armazenagem deste tipo de produtos.

Sendo assim, torna-se realmente necessário e conveniente conhecer os produtos químicos e as propriedades que lhe estão associadas, para que este tipo de situações seja evitado.

Como já foi referido anteriormente, um líquido combustível ou inflamável é distinguido de acordo com o seu ponto de inflamabilidade. Um líquido combustível é um líquido com um ponto de inflamabilidade igual ou superior a 100°F, apresentando ainda duas subclasses, a Classe II e a Classe III como se pode verificar na Tabela 3.8 [47,52-54].

Tabela 3. 8 – Classificação das classes de líquidos combustíveis [55].

<b>Classe</b>	<b>Ponto de Inflamabilidade</b>	<b>Exemplos</b>
Classe II	$\geq 37.8^{\circ} \text{ C e } < 60^{\circ} \text{ C}$	Combustível diesel; Óleo Combustível; Querosene
Classe IIIA	$\geq 60^{\circ} \text{ C e } < 93.3^{\circ} \text{ C}$	Óleo Mineral; Tintas à base de óleo
Classe IIIB	$\geq 93.3^{\circ} \text{ C}$	Etilenoglicol; Glicerina

No que diz respeito aos líquidos inflamáveis, estes líquidos apresentam um ponto de inflamação inferior a 100 °F, e podem ser subdivididos em Classe IA, Classe IB ou Classe IC, como pode ser verificado na Tabela 3.9 [47,51,54-55].

O ponto de inflamabilidade é a base para a classificação dos líquidos inflamáveis e combustíveis, isto porque está diretamente relacionado com a capacidade de um líquido gerar vapor, ou seja, a sua volatilidade. Uma vez que é o vapor do líquido, e não o próprio líquido que queima, a geração de vapor torna-se o fator principal na determinação de risco de incêndio [53].

Tabela 3. 9 – Classificação das classes de líquidos inflamáveis [55].

<b>Classe</b>	<b>Ponto de Inflamabilidade</b>	<b>Ponto de Ebulição</b>	<b>Exemplos</b>
Classe IA	$< 22.8^{\circ} \text{ C}$	$< 37.8^{\circ} \text{ C}$	Pentano; Heptano
Classe IB	$< 22.8^{\circ} \text{ C}$	$\geq 37.8^{\circ} \text{ C}$	Acetona; Etanol; Tolueno
Classe IC	$\geq 22.8^{\circ} \text{ C e } < 37.8^{\circ} \text{ C}$	Todos	Álcool isobutílico; Estireno

O ponto de inflamabilidade de um líquido é a temperatura mais baixa à qual o líquido liberta vapor suficiente para começar a queimar na sua superfície se uma chama ou fonte de ignição lhe for aplicada [47,51-53].

Claramente, líquidos com pontos de inflamabilidade abaixo da temperatura ambiente representam um perigo, pois estes produzirão sempre um vapor inflamável. Do ponto de vista de uma avaliação de risco de incêndio, estas substâncias exigem condições de armazenagem adequadas, equipamentos de combate ao fogo apropriados e localizados nas proximidades, assim como funcionários devidamente treinados. Algumas substâncias comuns e os seus pontos de inflamabilidade característicos encontram-se na Tabela 3.10 [51].

Tabela 3. 10 – Pontos de inflamabilidade de algumas substâncias comuns [51].

Substância	Ponto de Inflamabilidade (° C)
Óleo Diesel	>40
Acetona	-17
Gasolina	-40
Tolueno	4

Outra característica muito importante deste tipo de substâncias para perceber se queimará facilmente é a gama de inflamabilidade do material. Muitas explosões ocorreram em casas, instalações comerciais e industriais, como resultado de misturas de gás inflamável e de oxigénio, na presença de fontes de calor. Um exemplo muito comum, é quando uma pessoa chega a casa e sente o cheiro a gás, normalmente vindo da cozinha. Por norma, as pessoas deslocam-se até à cozinha, acendem a luz e abrem a janela da cozinha para ventilar o ambiente. Ao saírem daquele espaço apagam a luz, o que resulta numa enorme explosão, destruindo a maior parte da casa. O interruptor da luz produziu uma faísca grande o suficiente para inflamar a mistura de gás-ar. Isto acontece claramente, porque ao entrar em casa a mistura gás-ar não era realmente inflamável. Contudo, após a abertura da janela foi permitida a entrada de ar suficiente para diluir o gás, tornando a mistura inflamável, levando à explosão apenas quando a luz foi apagada. Este conceito de inflamabilidade, e mais importante ainda, a variação de inflamabilidade, é extremamente importante e pode ser um fator importante na avaliação de risco de incêndio. Para uma indicação do intervalo inflamável de substâncias existem dois termos: Limite inferior de explosividade (LEL, *Lower Explosivity Level*) e o Limite superior de explosividade (UEL, *Upper Explosivity Level*) [51].

O limite inferior de explosividade corresponde à percentagem de concentração de vapor mínima, em que um líquido pode formar uma mistura inflamável no ar. Abaixo deste limite, a concentração de vapor é muito baixa para sustentar a combustão. O limite superior de

explosividade corresponde à percentagem de concentração de vapor máxima, em que um líquido pode formar uma mistura inflamável com o ar. Acima deste limite, a concentração de vapor é demasiado rica para suportar a combustão [53,55]. Na Tabela 3.11 encontram-se várias substâncias comuns e seus respetivos limites de inflamabilidade ou explosividade.

Tabela 3. 11 – Limites de explosividade de substâncias comuns [6].

<b>Substância</b>	<b>Limite Inferior de Explosividade (%)</b>	<b>Limite Superior de Explosividade (%)</b>
Monóxido de Carbono	12	74
Propano	2.5	9.5
Gasolina	1	7.5

Sendo assim, os intervalos LEL e UEL definem uma gama de explosividade ou inflamabilidade, que no caso de uma fonte de ignição for aplicada, pode ocorrer uma explosão.

A energia necessária para que um processo de combustão se inicie pode ser de várias formas. Exemplos destas fontes são [51]:

- **Chama:** velas, fósforos, maçaricos, que normalmente são referidos como queima direta devido ao contacto com a chama.
- **Contato com uma superfície quente:** Um exemplo comum deste tipo de ignição, é o isolamento ao redor das tubagens de vapor quente estar danificado, expondo as superfícies dos tubos. Se por alguma razão cair óleo ou outros líquidos inflamáveis na superfície destes tubos de calor, pode levar à ignição. Outros exemplos são: superaquecimento geral do equipamento causado pela falha de termostatos; superaquecimento de equipamentos elétricos causados por sobrecarga ou proteção inadequada do circuito.
- **Combustão espontânea:** Este tipo de combustão geralmente envolve um processo de auto aquecimento, até eventualmente ocorrer ignição. Exemplos típicos destas situações são: pilhas de resíduos sólidos (a matéria orgânica normalmente sofre uma reação de auto aquecimento, especialmente se houver um elevado grau de humidade).

### 3.6. Válvulas na indústria

O vazamento e fugas de produtos inflamáveis e tóxicos nunca são planeados, no entanto, estes podem ocorrer a qualquer momento. Como referido no Capítulo 2, são imensos os desastres na história da indústria que devido a este tipo de incidentes podem provocar efeitos catastróficos como incêndios e explosões.

A implementação de práticas de isolamento adequado para evitar a perdas, assim como evitar o colapso e rebentamento de um tanque tornam-se críticos nas indústrias.

Isto pode ser conseguido a partir de válvulas que são capazes de isolar um equipamento em caso de emergência, assim como válvulas que em condições adversas de aumento e descida de pressão são capazes de atuar consoante necessário evitando assim o colapso e rebentamento dos equipamentos.

O presente capítulo realiza uma introdução a válvulas de bloqueio de emergência assim como às válvulas *firesafe*. Este tipo de válvulas foram o fundamento do trabalho. No entanto, como as válvulas de alívio de pressão e vácuo e de emergência também se revestem de extrema importância na segurança dos equipamentos e instalações, estas também são introduzidas e encontra-se apresentado o procedimento de cálculo das capacidades de alívio deste tipo de válvulas no **Anexo D**.

### **3.6.1. Válvulas de bloqueio de emergência**

O isolamento de fluidos em equipamentos e tubagens no caso de ocorrerem situações potencialmente perigosas é possível utilizando válvulas de bloqueio de emergência, (EBV's, *Emergency Block Valves*) [56].

Uma EBV é um dispositivo acionado manualmente ou de forma remota que deve ser utilizado para proporcionar a vedação total em casos de fugas de gases ou líquidos [56,57]. Este tipo de válvulas pode ser utilizado para isolar um tanque, ou outro equipamento qualquer, ou uma unidade de operação inteira. As válvulas manuais são frequentemente utilizadas em limites de tubagens ou blocos, onde não seja provável a existência de perigo para as pessoas em caso de acidente. As EBV's controladas remotamente são recomendadas em tanques e/ou tubagens em áreas onde pode existir perigo para as pessoas em caso de acidente ou onde é necessária uma resposta rápida [56].

EBV's utilizadas em tanques devem ser tão próximas quanto possível da flange do tanque, e no caso de estarem expostas ao fogo, estas devem ter uma configuração *firesafe* [56,57].

É desejável e inerentemente mais seguro utilizar válvulas *firesafe* para isolar fluidos inflamáveis numa tubagem, num tanque, ou em qualquer outro equipamento [56]. Este tipo de válvulas deve ser instalado quando estão ao serviço de um gás inflamável, de líquidos inflamáveis de classe I, combustíveis líquidos de classe II, numa área de risco de incêndio e a sua atuação é necessária como função de segurança, ou em áreas em que uma fuga através da válvula pode ser crítica para uma situação de emergência [58]. Este tipo de válvulas utiliza uma vedação dupla para evitar fugas antes, durante e após um incêndio. De uma forma geral, a vedação primária é constituída por materiais plásticos, sendo que a segunda vedação é geralmente feita de aço



inoxidável [59,60]. Na Figura 3.6 encontra-se um exemplo deste tipo de válvulas e do seu funcionamento antes e após um incêndio.

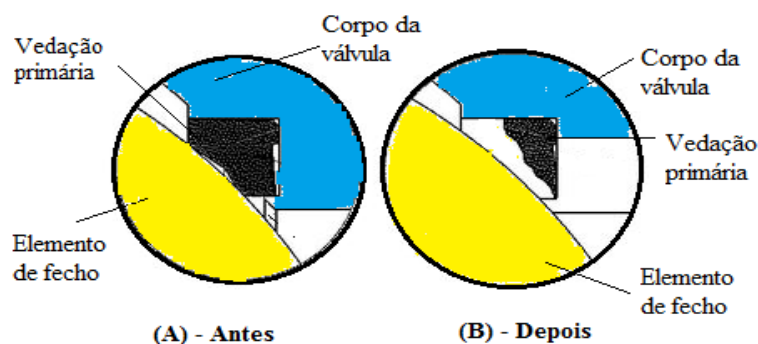


Figura 3. 6 – Ilustração de uma válvula *firesafe* [61].

O tipo de válvula identificado na figura é uma válvula esférica. Como se pode verificar na figura, durante o seu serviço normal (antes de incêndio), a vedação primária assegura a vedação da válvula. Após a desintegração da vedação primária durante um incêndio, a pressão a montante empurra a esfera cortando a linha de fluido e impedindo o vazamento interno devido a uma vedação secundária metal com metal [59,60].

### 3.6.2 - Válvulas de alívio de pressão e vácuo

A evolução dos métodos e equipamentos, com o objetivo de aumentar a produção industrial, passam pela segurança dos processos, inerentes a cada setor, preservando a saúde dos seus colaboradores e o estado dos seus equipamentos

Uma das situações perigosas que podem surgir é a ocorrência de uma mudança de pressão de um equipamento para níveis mais altos do que aquele para o qual foi projetado. Se o sistema não estiver protegido, o excesso de pressão pode levar a uma falha catastrófica causando danos mecânicos, perda de material valioso, emissão de produtos químicos e tóxicos, e possivelmente, a perda de vidas. Portanto, os sistemas de alívio de pressão são necessários para evitar danos dos equipamentos, lesões dos seus colaboradores e para eliminar quaisquer riscos de comprometer o bem-estar da comunidade em geral e do meio ambiente [64].

A função de uma válvula de alívio de pressão é de proteger equipamentos sob pressão, bem como sistemas de tubagem. Este tipo de válvulas não têm como finalidade controlar ou regular a pressão no equipamento ou sistema que esta protege, e não toma o lugar de uma válvula de controlo ou reguladora [63]. Estas controlam a pressão a montante abrindo-se automaticamente,

quando ultrapassam a pressão para a qual essa válvula foi calibrada, designada como pressão de abertura (*set pressure*).

As válvulas de alívio de vácuo destinam-se a evitar a formação de vácuo nos equipamentos, abrindo-se de fora para dentro de forma a que admita ar atmosférico, ou um gás inerte, evitando assim que o equipamento entre em colapso [64].

As causas possíveis de aumento de pressão ou de vácuo num tanque podem ser devido aos seguintes fatores [65]:

- Movimento de líquido para fora do tanque (*inbreathing*);
- Contração e condensação de vapores causados por uma diminuição na temperatura da fase gasosa do tanque devido a mudanças climáticas (*thermal breathing*);
- Movimento de líquido para dentro do tanque (*outbreathing*);
- Expansão e vaporização da fase gasosa do tanque devido a um aumento da temperatura causada por mudanças climáticas (*thermal breathing*);
- Expansão da fase gasosa e vaporização do líquido no interior do tanque devido à absorção de calor de um fogo externo (*outbreathing*);
- Outras circunstâncias tais como falhas de equipamentos e erros de operação.

De acordo com a norma API 2000 (Instituto de Petróleo Americano), a capacidade de alívio de pressão e entrada de vácuo devem ser pelo menos a soma da capacidade necessária de ventilação devido ao movimento do líquido e da capacidade de ventilação necessária devido ao efeito térmico (*thermal breathing*).

De um modo geral, o projeto das válvulas de alívio de pressão de hoje não é muito diferente do que era quando surgiram os primeiros modelos em 1800. No entanto, a sua tecnologia tem melhorado ao longo dos anos de forma a melhorar o seu funcionamento e maximizar a sua capacidade máxima [65].

No mercado existem válvulas de alívio de pressão, válvulas de vácuo, mas a tecnologia mais utilizada são válvulas que combinam os dois princípios. Na Figura 3.7, encontra-se um exemplo deste tipo de válvulas.

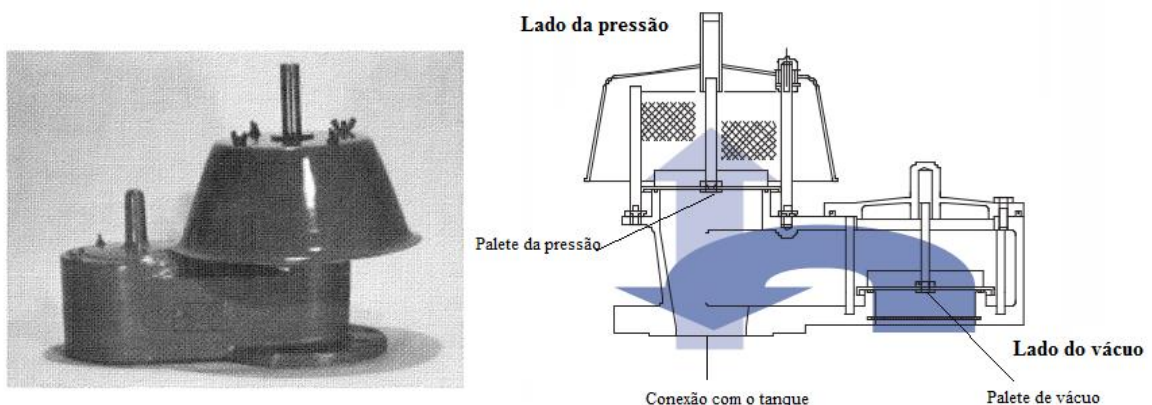


Figura 3. 7 – Representação de uma válvula que combina o alívio de pressão e de vácuo de um tanque dispostas lado a lado [Adaptado [65]].

A Figura 3.7 apresenta uma configuração lado a lado do sistema de pressão e vácuo. Tanto o lado da pressão como o lado do vácuo incorporam uma paleta e um diafragma que pousam sobre um anel de vedação para evitar vazamentos.

O peso da paleta empurra o diafragma contra a sede para o manter fechado. Quando aumenta a pressão no interior do tanque ou o vácuo, as paletes e diafragma elevam-se permitindo assim a saída ou entrada de gás, respetivamente [64].

Para além da proteção de excesso de pressão e de vácuo de um tanque atmosférico, este tipo de válvulas podem apresentar outras vantagens adicionais [66]:

- Minimizam as perdas por evaporação conduzindo a uma economia significativa de dinheiro;
- Ajudam a reduzir a corrosão em torno da planta, devido a menores emissões de produto para a atmosfera. Desta forma, os custos gerais de manutenção da planta são reduzidos.
- Oferecem proteção contra o fogo, devido ao facto da válvula estar normalmente fechada.

No entanto, no mercado já se encontram várias combinações deste tipo de válvulas, embora a função seja a mesma, o princípio de funcionamento pode ser um pouco diferente. É da responsabilidade das empresas escolher qual a combinação mais adequada para as suas instalações tendo em conta o tipo de produto a que estas vão estar ao serviço, para evitar fenómenos como a erosão e corrosão, o diâmetro das suas tubagens, assim como o valor de pressão de abertura.

Contudo, dependendo da força de estrutura do tanque, as válvulas de alívio de pressão e vácuo podem não ser suficientes para lidar com o fluxo de vapor gerado pelo calor anormal quando um equipamento é exposto ao fogo. Consequentemente, os tanques devem conter dispositivos que possam aliviar a pressão interna excessiva provocada por esta condição. Estes dispositivos chamam-se válvulas de alívio de emergência [65].



## 4. Metodologias e Procedimentos

No presente capítulo será descrita toda a metodologia aplicada para a concretização do trabalho, assim como uma descrição extensiva sobre a unidade de remoção de metanol.

### 4.1. Classificação e avaliação das válvulas identificadas

Para concretização do objetivo proposto, foi seguido um procedimento como se encontra esquematizado na Figura 4.1.

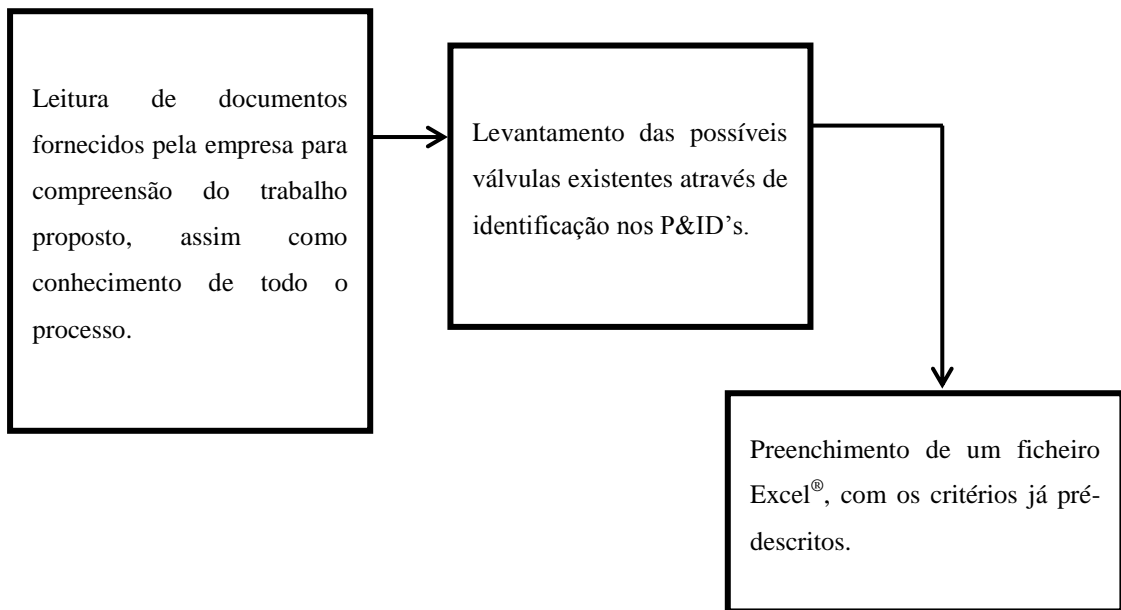


Figura 4. 1 – Representação esquemática do procedimento realizado para a avaliação das válvulas da fábrica.

#### 4.1.1. Documentos necessários para compreensão do trabalho

Como verificado na Figura 4.1, o primeiro passo para atingir o objetivo proposto consistiu na leitura de documentos fornecidos pela empresa para a compreensão do trabalho, e conhecimento de todo o seu processo produtivo. Todos estes documentos são de carácter confidencial, sendo a sua utilização permitida apenas dentro da empresa. Os documentos envolvidos nesta primeira fase do trabalho continham informações sobre todo o processo, e sobre as três avaliações efetuadas no trabalho, para compreensão dos critérios aplicados a cada válvula.

#### 4.1.2. Levantamento das válvulas da fábrica

Nesta fase do trabalho foi necessário estabelecer alguns critérios para que fosse mais fácil a seleção das válvulas com potencial de válvulas de bloqueio de emergência. Para tal, foram seguidas as seguintes condições:

- Identificação de todas as válvulas que já eram classificadas como válvulas de bloqueio de emergências;
- Exclusão de todas as válvulas do tipo *fail-open*, uma vez que o objetivo de uma válvula de bloqueio de emergência é o isolamento.
- Identificação de todas as áreas que continham compostos tóxicos, inflamáveis e combustíveis;
- Válvulas de fundo de tanques e colunas de destilação;

Após o levantamento das válvulas para avaliação através dos *P&ID's*, foi necessária a confirmação da sua existência no campo com a orientação de um operador experiente.

#### 4.1.3. Metodologia utilizada nas avaliações

O último passo do trabalho foi o preenchimento de uma folha Excel<sup>®</sup> que continha perguntas baseadas em critérios definidos previamente por colaboradores da Dow Portugal.

Nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 encontram-se os fluxogramas que serviram como apoio para a criação da folha de cálculo

Contudo, antes de iniciar as avaliações foi necessário fazer um levantamento de todos os dados necessários relativos aos compostos, e condições de processo. Dentro destes dados encontram-se:

- Índices de inflamabilidade, de saúde e reatividade estabelecidos pela NFPA para os compostos em questão (ver **Anexo A**).
- Temperatura de ebulição e ponto de inflamabilidade dos compostos.
- Condições de operação do processo.
- Verificação das válvulas em campo quanto à sua acessibilidade.

Cada válvula identificada, sendo que no total, foram avaliadas 145 válvulas, foi sujeita a uma avaliação total de 18 critérios, sendo estes distribuídos por cada tipo de avaliação como 7 critérios para a avaliação EBV, 5 critérios para a avaliação remota e 6 para a avaliação *firesafe*.

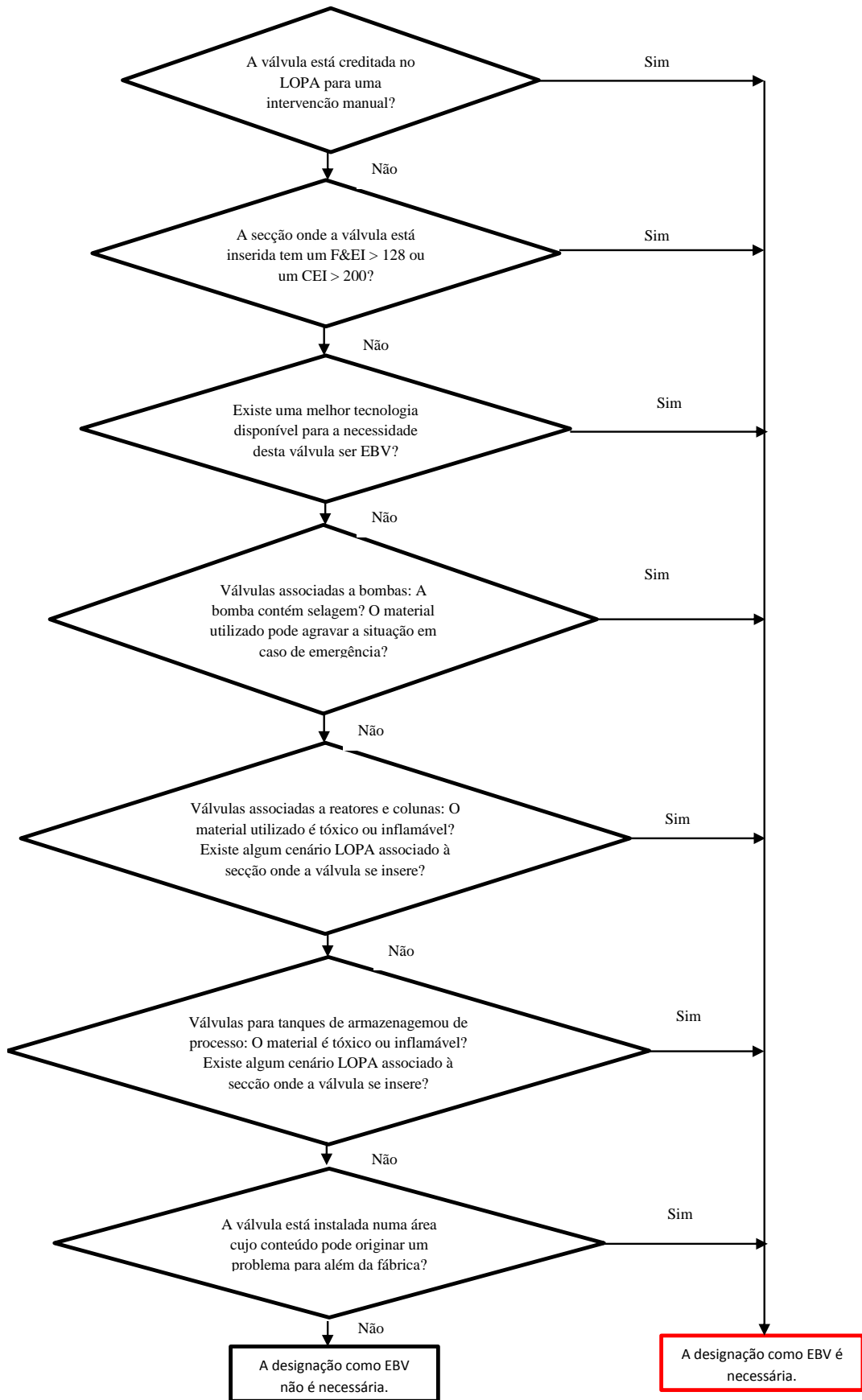


Figura 4. 2 – Fluxograma de apoio para a classificação das válvulas como válvulas de bloqueio de emergência.

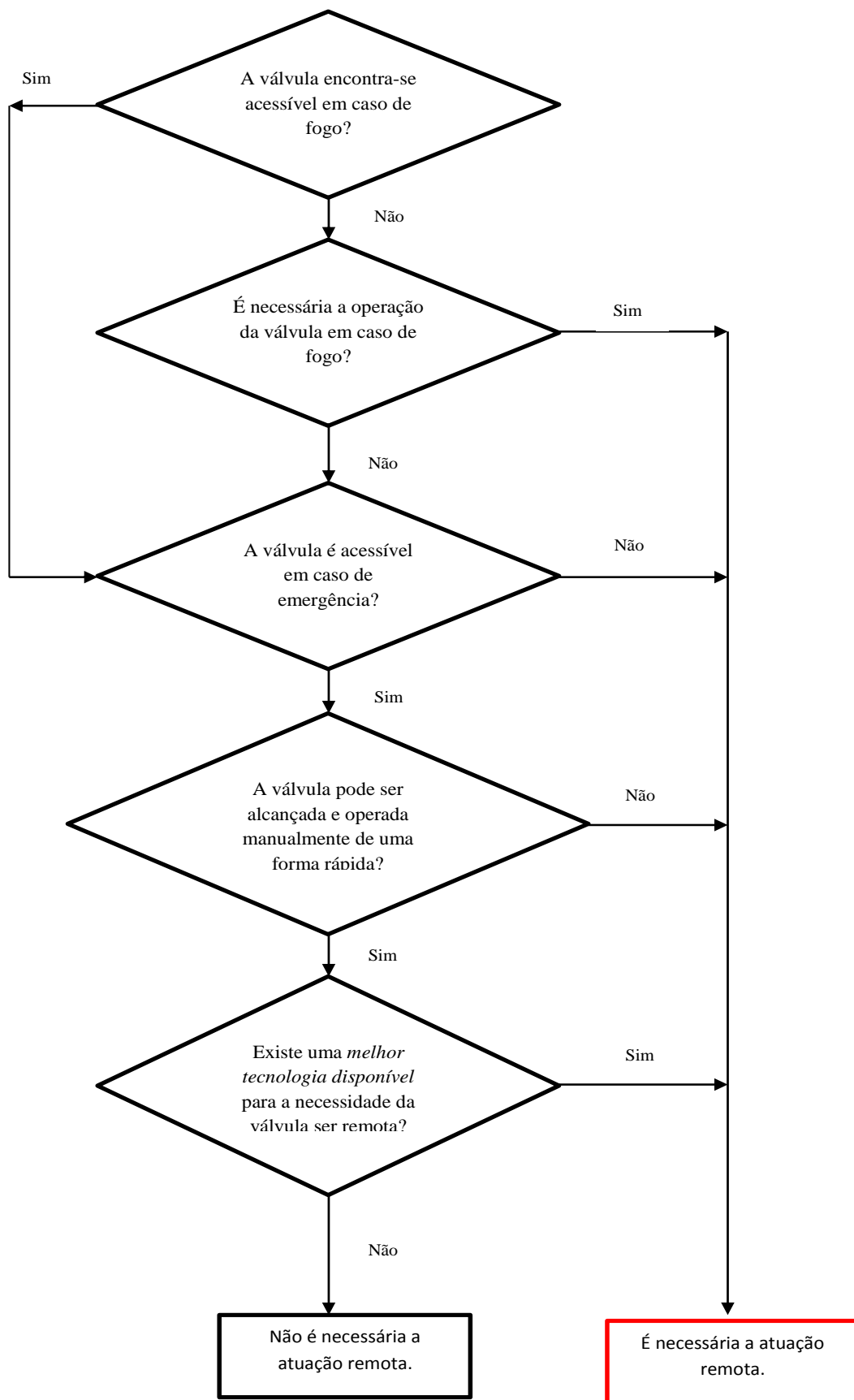


Figura 4. 3 – Fluxograma de apoio para a classificação das válvulas quanto à sua necessidade de atuação remota.



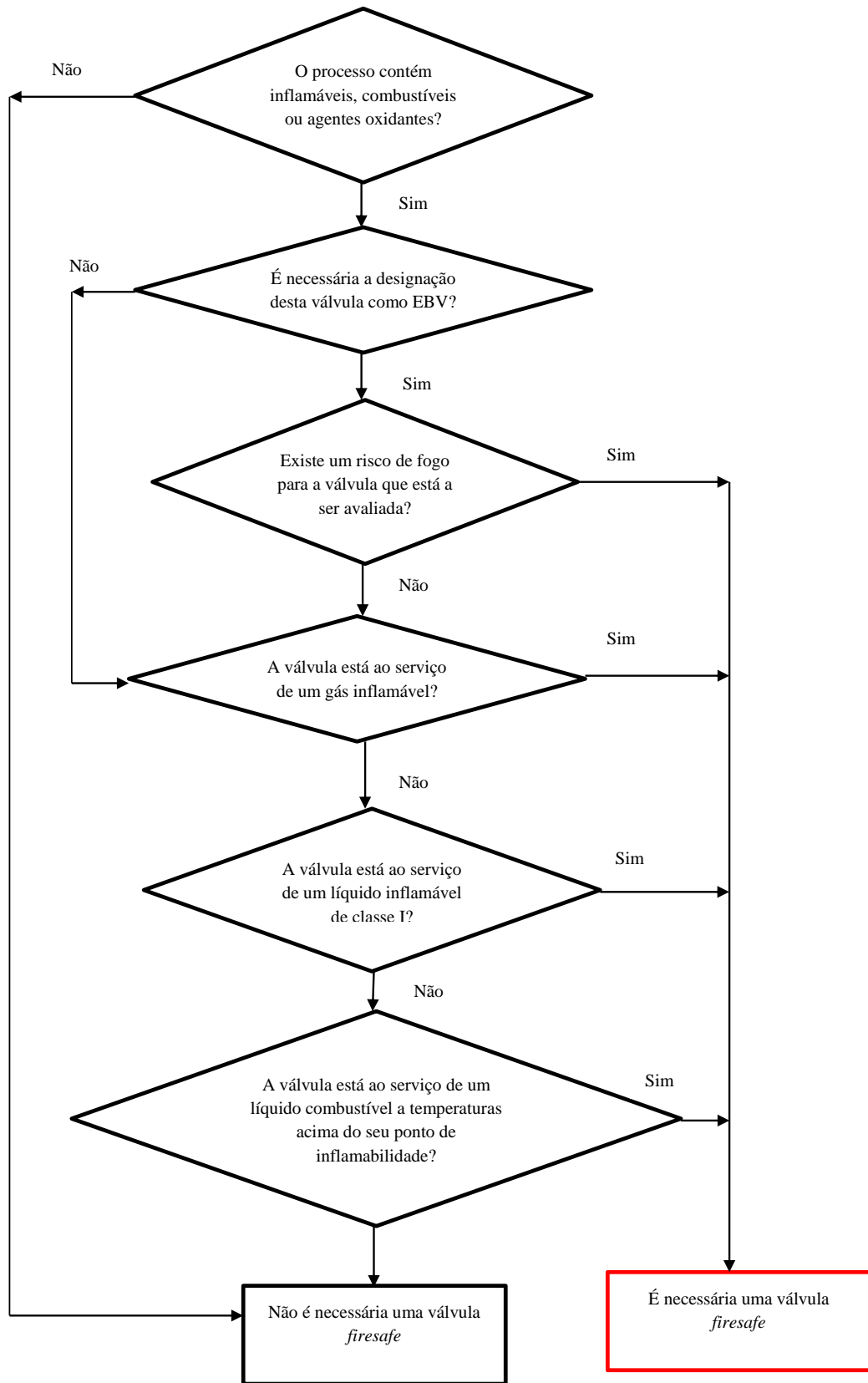


Figura 4. 4 – Fluxograma de apoio para a classificação das válvulas com necessidade de um arranjo *firesafe*.

## 4.2. Explicação dos critérios utilizados

### 4.2.1 – Avaliação da classificação como EBV

Na Tabela 4.1 encontra-se detalhada explicação referente a cada critério para a classificação das válvulas como válvulas de bloqueio de emergência.

Tabela 4. 1 – Critérios e respetiva explicação para classificação de uma válvula de bloqueio de emergência.

Critério	Explicação
A válvula está creditada na LOPA para uma atuação manual?	Análise dos cenários LOPA disponibilizados na empresa, e verificação se a operação manual da válvula em questão era necessária para isolar um equipamento.
A secção onde a válvula está inserida tem um F&EI > 128 ou um CEI > 200?	Consulta ou cálculo dos índices de exposição ao fogo e de exposição química, para o equipamento e tubagens em que a válvula se encontrava inserida, respectivamente.
Existe uma <i>melhor tecnologia disponível</i> para a necessidade de EBV?	Neste critério recorreu-se ao centro tecnológico da empresa para verificar se já existia um requisito para que a válvula em questão fosse uma válvula de bloqueio de emergência.
Válvulas para bombas: A bomba contém selagem? Qual o material utilizado?	Necessária a realização de uma lista das válvulas que continham selagem e se esse material poderia agravar a situação no caso de uma emergência.
Válvulas para tanques de armazenagem ou de processo: O material é tóxico e inflamável? Existe algum cenário LOPA associado a secção onde se encontra a válvula inserida?	Nestes critérios foi necessário recorrer aos índices de inflamabilidade e de saúde estipulados pela Associação de Proteção de Fogo Nacional. De seguida foi necessário recorrer a uma análise detalhada dos cenários LOPA para verificar se já existia um sistema lógico de proteção da secção em que a válvula se encontrava inserida.
Válvulas para reatores e colunas: O material é tóxico ou inflamável? Existe algum cenário LOPA associado a secção onde se encontra a válvula inserida?	
A válvula está instalada numa área cujo conteúdo pode originar um problema para além da fábrica?	Neste critério é realizada uma avaliação crítica sobre o equipamento considerando o valor de F&EI e o seu grau de risco, assim como a distância de perigo calculada a partir do CEI.

### 4.2.2. Avaliação Atuação remota

Na Tabela 4.2 encontra-se detalhada explicação referente a cada critério para avaliar a necessidade de classificar as válvulas como válvulas de atuação remota.

Tabela 4. 2 – Critérios e respetiva explicação para verificar a necessidade de uma válvula ser atuada remotamente.

<b>Critério</b>	<b>Explicação</b>
A válvula encontra-se acessível em caso de fogo?	Neste critério se a válvula estiver muito perto do equipamento em questão, dentro do raio de exposição ao fogo, e se estiver muito afastada do nível do chão, é considerada inacessível em caso de fogo.
É necessária a operação da válvula em caso de emergência?	Neste critério tem-se em condição qual o tipo de produto envolvido, e qual a sua função do equipamento no processo.
A válvula é acessível em caso de emergência?	Neste critério, se a válvula estiver a vários metros do chão, ou num sítio que seja muito difícil do operador alcançar é considerada inacessível em caso de emergência.
A válvula pode ser alcançada e operada manualmente de uma forma rápida?	Neste critério, se a válvula estiver localizada num sítio em que o operador após receber a ordem para fechar a válvula, este consegue se deslocar até ela e fechá-la em tempo suficiente para evitar um evento indesejado.
Existe uma melhor tecnologia disponível para a necessidade de atuação remota da válvula?	Neste critério recorreu-se ao centro tecnológico da empresa para verificar se já existia um requisito para que a válvula em questão fosse atuada remotamente.

#### 4.2.3. Avaliação *Firesafe*

Na Tabela 4.3 encontra-se detalhada explicação referente a cada critério para a classificação das válvulas como válvulas *firesafe*.

Tabela 4. 3 – Critérios e respetiva explicação quanto à avaliação de uma válvula como *firesafe*.

<b>Critério</b>	<b>Explicação</b>
O processo contém inflamáveis, combustíveis, ou agentes oxidantes?	Neste critério é considerado o ponto de inflamabilidade dos compostos, assim como o seu índice de inflamabilidade (ver <b>Anexo A</b> )
A designação como EBV é necessária para esta válvula?	Este critério diz respeito à resposta encontrada após a avaliação EBV.
Existe um risco de fogo para a válvula que está a ser avaliada?	Considera a altura a que a válvula se encontra do chão. Se uma válvula estiver a vários metros do chão, pode ser considerada de não estar exposta ao fogo.
A válvula está ao serviço de um gás inflamável?	Neste critério é considerado o índice de inflamabilidade do gás.
A válvula está ao serviço de um líquido inflamável de classe I?	Neste critério é considerado o ponto de inflamabilidade do composto e o seu índice de inflamabilidade.
A válvula está ao serviço de um líquido combustível a temperaturas acima do seu ponto de inflamabilidade?	Neste critério é considerado o ponto de inflamabilidade do composto, a temperatura de operação do equipamento ou temperatura da corrente e o seu índice de inflamabilidade.



## 5. Apresentação de caso de estudo e análise dos resultados

O presente capítulo inicia-se com a apresentação de um caso de estudo onde é aplicada toda a metodologia apresentada na secção 4 da presente dissertação. Na secção 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados obtidos posteriormente às avaliações realizadas em toda a fábrica, seguindo o mesmo procedimento.

### 5.1. Caso de Estudo aplicado: Unidade de Remoção de Metanol

O caso de estudo escolhido para demonstrar a aplicação do trabalho proposto foi a unidade de recuperação do metanol e que já foi previamente associada ao funcionamento de produção da fábrica de PMDI, na Figura 2.2. O metanol entra no processo como constituinte da formalina na unidade PMDA para a formação da amina polimérica. A solução de formalina contém cerca de 1 % de metanol. Sendo assim, após a formação da Amina Polimérica esta passa por um processo de purificação sendo um deles o processo de remoção do metanol.

Na Figura 5.1 mostra-se em detalhe a unidade de remoção de metanol onde são destacados cada um dos componentes principais do sistema e correspondentes válvulas. Esta unidade processual foi simulada por meio de um *Process Flowsheet* (PFD) implementado em Aspen Plus<sup>®</sup> já definido pela empresa para demonstração e compreensão de todo o processo. O esquema de simulação equivalente à Figura 5.1 encontra-se na Figura 5.2 e respetivos dados processuais e calculados no ponto de operação na Tabela 5.1.

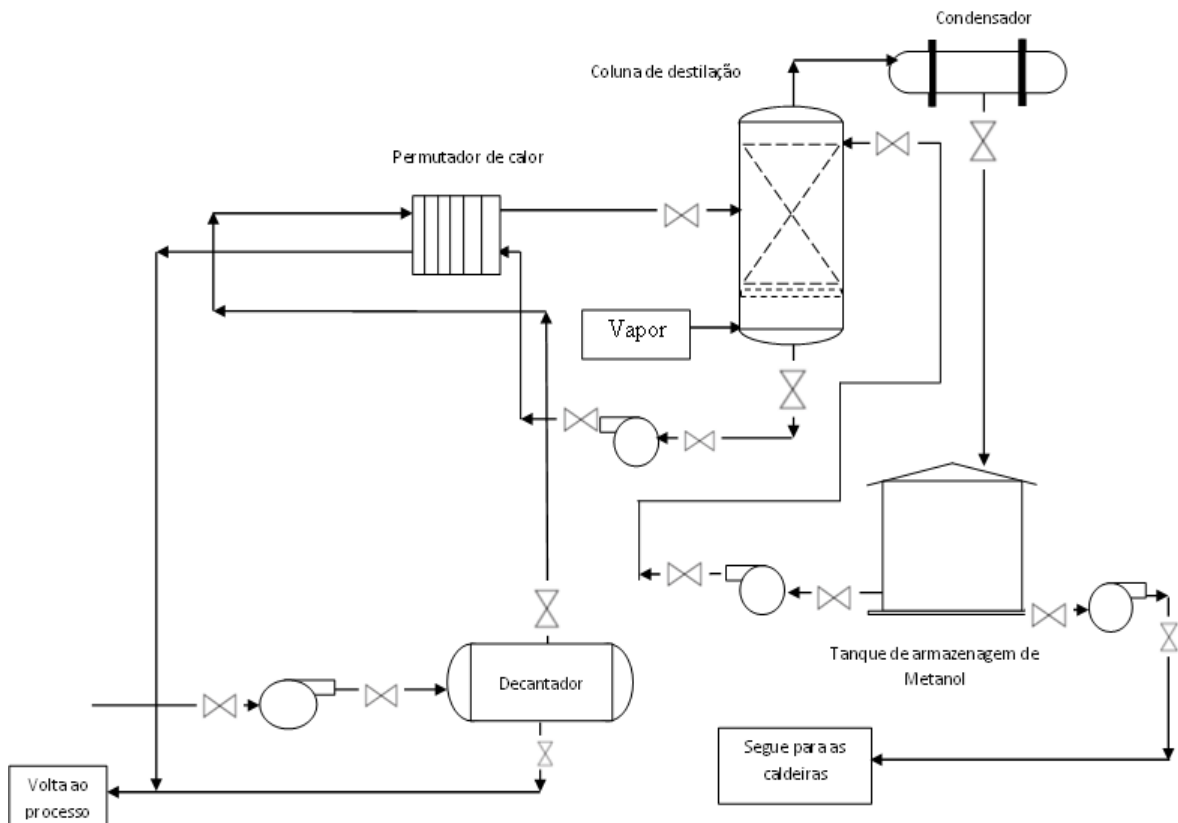


Figura 5. 1 – Distribuição das válvulas do processo na unidade de recuperação do metanol.

A corrente processual proveniente da unidade de aminas poliméricas (ver Corrente 1 Figura 5.2) é separada em duas fases imiscíveis: a fase orgânica e a fase inorgânica num decantador (*Decanter*). A fase orgânica retorna ao processo (Corrente 3) e a fase inorgânica rica em metanol é alimentada à uma coluna de separação.

Antes de ser alimentada à coluna, a fase inorgânica (ver Corrente 2, Figura 5.2) passa por um permutador de calor de tubos e carcaça (*HEAT Cross Exchanger* nas módulos/livrarias de simulação implementadas no Aspen®) que serve para cruzar a corrente inorgânica fria com a corrente quente proveniente do fundo da coluna (Corrente 5) e ,desta forma, reduzir o consumo de vapor à mesma. A fase inorgânica circula dentro dos tubos enquanto que a corrente quente proveniente do fundo da coluna circula do lado de fora (carcaça). Este tipo de permutadores de *Tubos e Carcaça* é o mais utilizado na indústria devido à sua grande superfície de troca de calor. Para além disso, este tipo de permutadores de calor é de fácil limpeza, e os componentes mais sujeitos a falhas (juntas e tubos) podem ser facilmente substituídos [67].

A coluna de destilação foi simulada com recurso ao módulo *Radfrac* disponível no Aspen Plus®, constituída por uma coluna de enchimento estruturado equivalente a 13 pratos teóricos sendo o aquecimento fornecido pela injeção direta de vapor. A corrente inorgânica (ver Corrente 4 da Figura 5.2) é alimentada no estágio 6 e o vapor (Corrente 9) no estágio 13. As colunas de enchimento estruturado são utilizadas com frequência na indústria porque proporcionam um excelente contacto líquido-vapor, sem causar uma queda de pressão excessiva. O enchimento estruturado é constituído por folhas de metal ligadas entre si dispostas em camadas [68,69].

Pelo topo da coluna sai o metanol com um grau de pureza fixado em 85%, sendo condensado e armazenado no tanque de armazenagem, que depois é enviado para as caldeiras para posterior incineração.

É de importância referir que as correntes 7 e 8 da Figura 5.2 correspondem a duas *pseudo-correntes*. Pseudo-correntes no Aspen®, são correntes que não têm influência na simulação. Estas tornam-se úteis para a construção de fluxogramas de processo. Este tipo de correntes permitem verificar de uma forma mais simples e prática a sua composição, que por vezes são ocultadas no esquema do processo no Aspen.

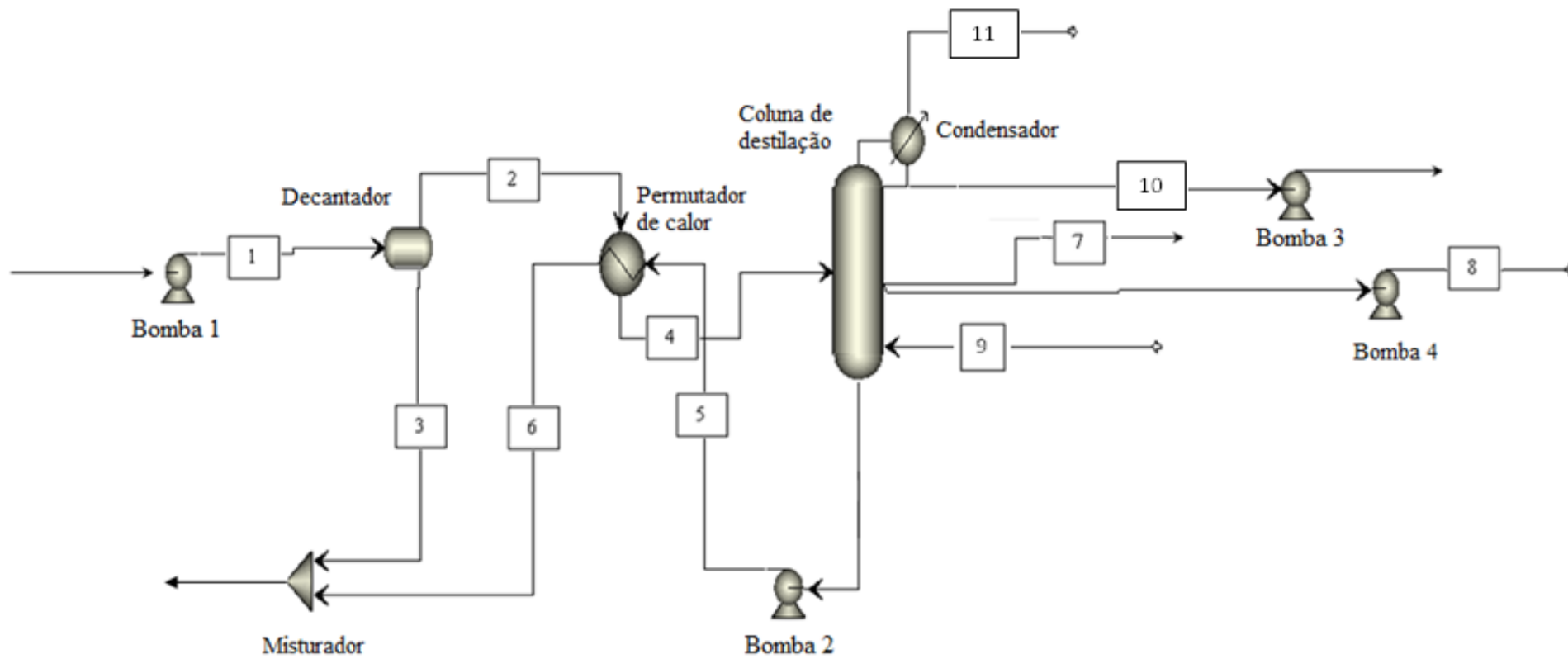


Figura 5. 2 – Esquema da simulação em Aspen Plus® da unidade de recuperação do metanol.

Tabela 5. 1 – Dados das correntes processuais da unidade de recuperação do metanol obtidos do PFD implementado em Aspen Plus®.

Número da corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bara)	Percentagem de água	Percentagem de Metanol	Percentagem de outros componentes	Entalpia (kJ/kg)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Capacidade Calorífica (kJ/kmol K)
1	35	1.0	76	8	16	-12686	968.20	81.10
2	35.1	7.3	84	8	24	-13910.30	967	78.40
3	5.1	7.3	8	4	88	-2157.30	997	158.20
4	77.3	7.3	84	8	24	-13742.4	940.10	81.70
5	100.6	2.20	95	1	4	-14758.60	950.60	81.90
6	75	1.90	95	1	4	-14868	967.60	79.10
7	75.9	1.10	15	84	1	-7301	1	44.50
8	35.5	4.4	15	84	1	-8706.20	804.3	85.10
9	152	4.80	100	0	0	-13184.5	2.4	34.4
10	35.3	3.50	15	84	1	-8706.20	804.40	85.10



A corrente 7 representa a corrente rica em metanol que sai da coluna de destilação e entra no condensador para posterior armazenagem no tanque. A corrente 8 representa a corrente de refluxo que depois de ser enviada para o tanque, através da Bomba 4 da Figura 5.2 retorna à coluna de destilação. Por este motivo, estas pseudo-correntes não devem ser consideradas no balanço global da unidade.

O tanque de armazenagem é um tanque vertical cilíndrico com 3 metros de diâmetro e 3.7 metros de altura, e armazena metanol na sua forma líquida.

O metanol separado a partir da coluna de destilação entra no tanque onde é armazenado. Este tanque apresenta duas correntes de saída. Uma das correntes é enviada para a coluna de destilação através da Bomba 4 da Figura 5.2, e a outra corrente serve como alimentação às caldeiras através da Bomba 3.

Devido à elevada inflamabilidade do metanol, e devido às mudanças de temperatura e pressão que este pode encontrar, este possui duas válvulas no seu topo para sua proteção: válvula de alívio de pressão e vácuo e uma válvula emergência. Este tanque possui uma atmosfera inerte de azoto. O princípio de funcionamento desta atmosfera tem como objetivo impedir que o ar entre no tanque. O gás inerte é injetado a fim de manter uma atmosfera não inflamável, impedindo assim que o ar exterior, rico em oxigénio e outros contaminantes, entre no tanque. Este gás é admitido apenas durante ciclos de vácuo. Este tipo de ciclos pode ocorrer quando o líquido está a ser retirado do tanque, ou quando existe condensação de vapores devido a uma diminuição da temperatura.

Este tipo de equipamentos e sistemas devem ser totalmente fiáveis e capazes de manter a entrada de azoto adequada em todos os momentos. Uma avaria neste tipo de equipamentos ou um dimensionamento inadequado podem resultar em maiores concentrações de oxigénio na fração gasosa do tanque de armazenagem, levando ao desenvolvimento de uma mistura inflamável. [70]

### 5.1.2. As válvulas do processo

Esta unidade do processo que se mostrou na Figuras 5.1 apresenta 14 válvulas requeridas para o seu funcionamento e segurança. Todas estas válvulas são do tipo válvulas de gaveta. Este tipo de válvulas contém um disco deslizante em forma de porta que se move verticalmente, e de forma perpendicular ao caminho do fluxo do fluido, como é representado na Figura 5.3 [5].

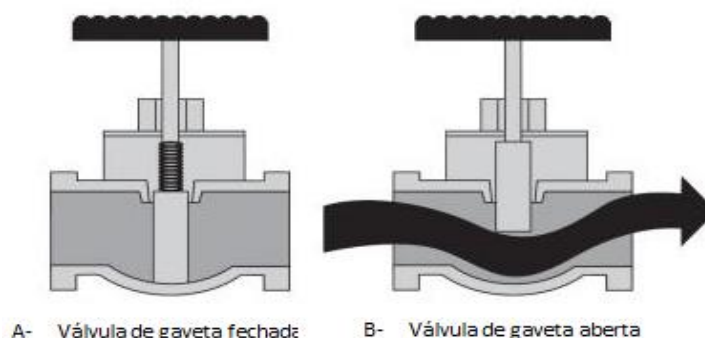


Figura 5. 3 – Representação do funcionamento de uma válvula de gaveta [71].

As válvulas de gaveta são normalmente utilizadas onde a sua manipulação é raramente necessária, em casos onde a posição normal da válvula é completamente aberta ou completamente fechada. A abertura parcial deste tipo de válvulas não é adequada devido ao seu próprio arranjo, pois pode causar desgaste e danificação impedindo o seu correto funcionamento [5].

Uma vez que o objetivo de uma válvula de bloqueio de emergência é o bloqueio de forma a isolar um equipamento ou tubagem, pode-se assim verificar que uma válvula de gaveta poderá ser classificada como uma válvula de bloqueio de emergência, desde que a sua posição normal seja aberta.

Após realizada esta análise dos tipos de válvulas que estão inseridas no processo, o passo seguinte consiste na verificação das válvulas que estão ao serviço de materiais tóxicos, inflamáveis ou combustíveis.

No caso apresentado, conforme verificado na Tabela 5.1, a maior concentração de material inflamável encontra-se no tanque de armazenagem. Sendo o tanque composto por duas válvulas de fundo, uma vez que uma das válvulas faz o refluxo à coluna, esta não foi considerada na avaliação. Apenas foi avaliada a válvula que se encontra na corrente de alimentação para as caldeiras devido a esta tubagem ser muito longa.

Sendo assim, foram aplicados os critérios apresentados anteriormente à válvula do fundo do tanque como pode ser verificado na Figura 5.4.

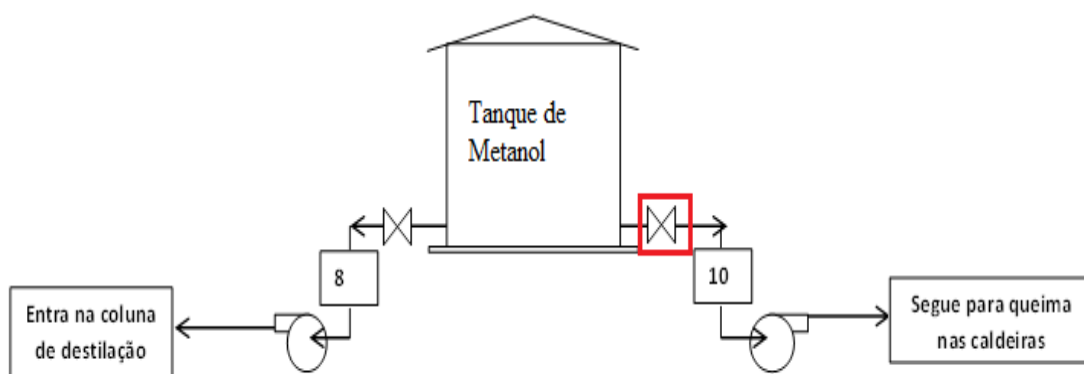


Figura 5. 4 – Válvula da unidade de recuperação do metanol identificada para cada avaliação.

### **5.1.3. Avaliação de válvula de bloqueio de emergência**

Nesta avaliação foi necessária a consulta da Análise de Proteção em Camadas da empresa, para verificar se a válvula avaliada tinha qualquer tipo de ação nesta metodologia de risco. Para além disso, foi também necessário o cálculo do índice de fogo e explosão, o índice de exposição química. Sendo assim, foi verificado no LOPA que a válvula avaliada não apresentava nenhuma ação na prevenção de acidentes. Para além disso, o índice de explosão e fogo é de 22.4 e o índice de exposição química é de 19.95. Os cálculos relativos a estes dois riscos encontram-se detalhadamente demonstrados no **Anexo C**. Após esta análise é possível responder aos critérios para obter a classificação da válvula como se encontra na Figura 5.5.

### **5.1.4. Avaliação de atuação remota**

Nesta avaliação as especificações envolvidas de uma forma geral são a sua acessibilidade, e a necessidade de estas serem operadas no caso de uma emergência. O tanque possui uma bacia de retenção em torno de si. A válvula encontra-se fora da bacia do tanque, no entanto situam-se dentro do raio de exposição ao fogo calculado pelo F&EI (cálculo efetuado no **Anexo C**). O raio de exposição é de 5.74 metros, e a válvula localiza-se a 3.80 metros distanciada do tanque. Após estas considerações torna-se então possível responder aos critérios respetivos à avaliação remota como se encontram na Figura 5.6.

### **5.1.5. Avaliação *firesafe***

Nesta avaliação como já foi referido anteriormente, as especificações envolvidas são os compostos envolvidos, a temperatura da corrente, assim como algumas das suas propriedades. Neste caso concreto o composto envolvido é o metanol. As propriedades deste composto para sua posterior avaliação encontram-se na Tabela 5.2.

Como podemos verificar a partir da Tabela 5.2, o metanol é um composto extremamente inflamável, pois apresenta um índice de inflamabilidade de 3, sendo que o valor de maior grau é correspondente ao 4 segundo a Associação Nacional de Proteção de Fogo Nacional. Informação mais detalhada sobre este assunto encontra-se também no **Anexo A**.

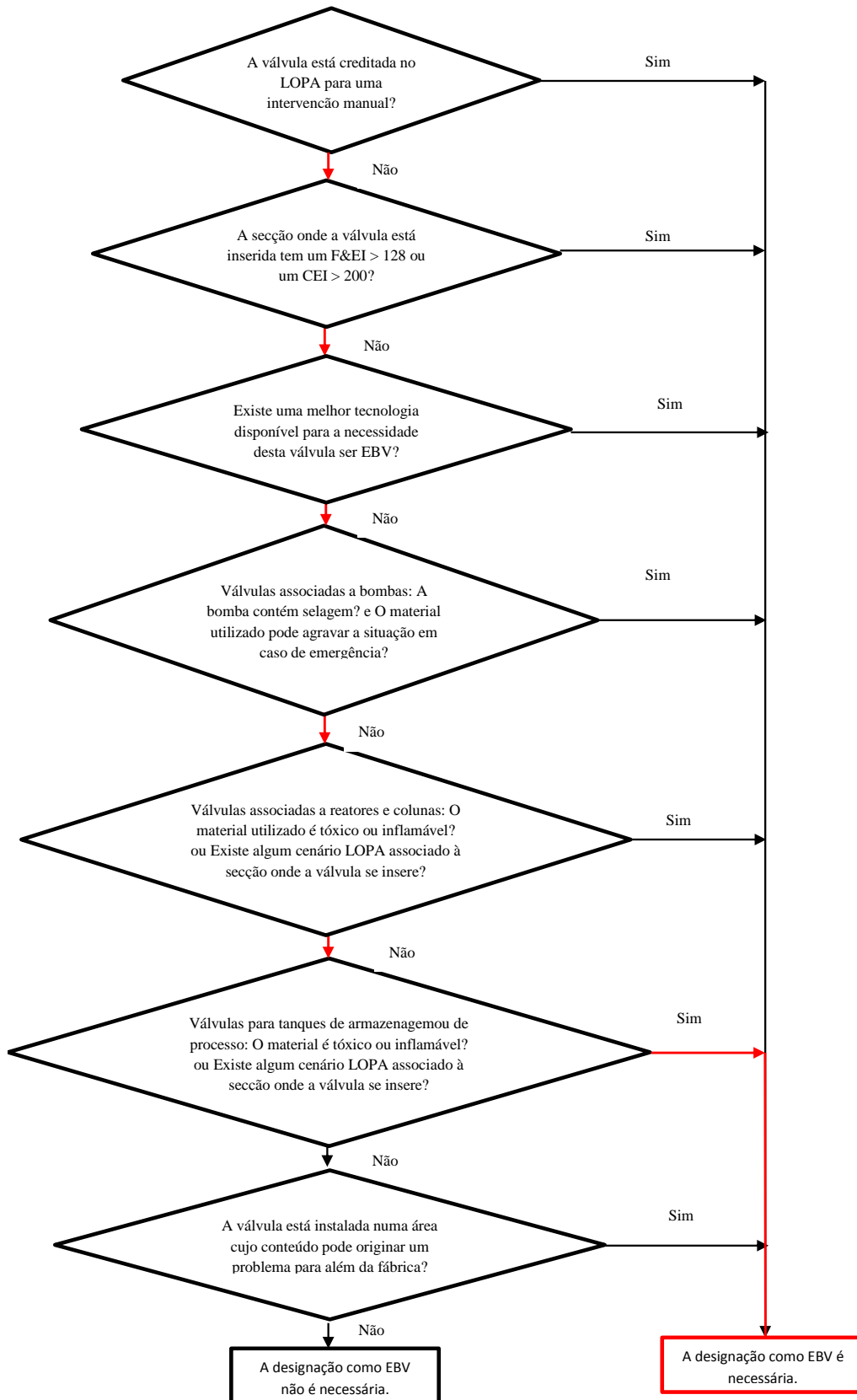


Figura 5. 5 – Avaliação da válvula de fundo do tanque quanto à classificação como válvula de bloqueio de emergência.

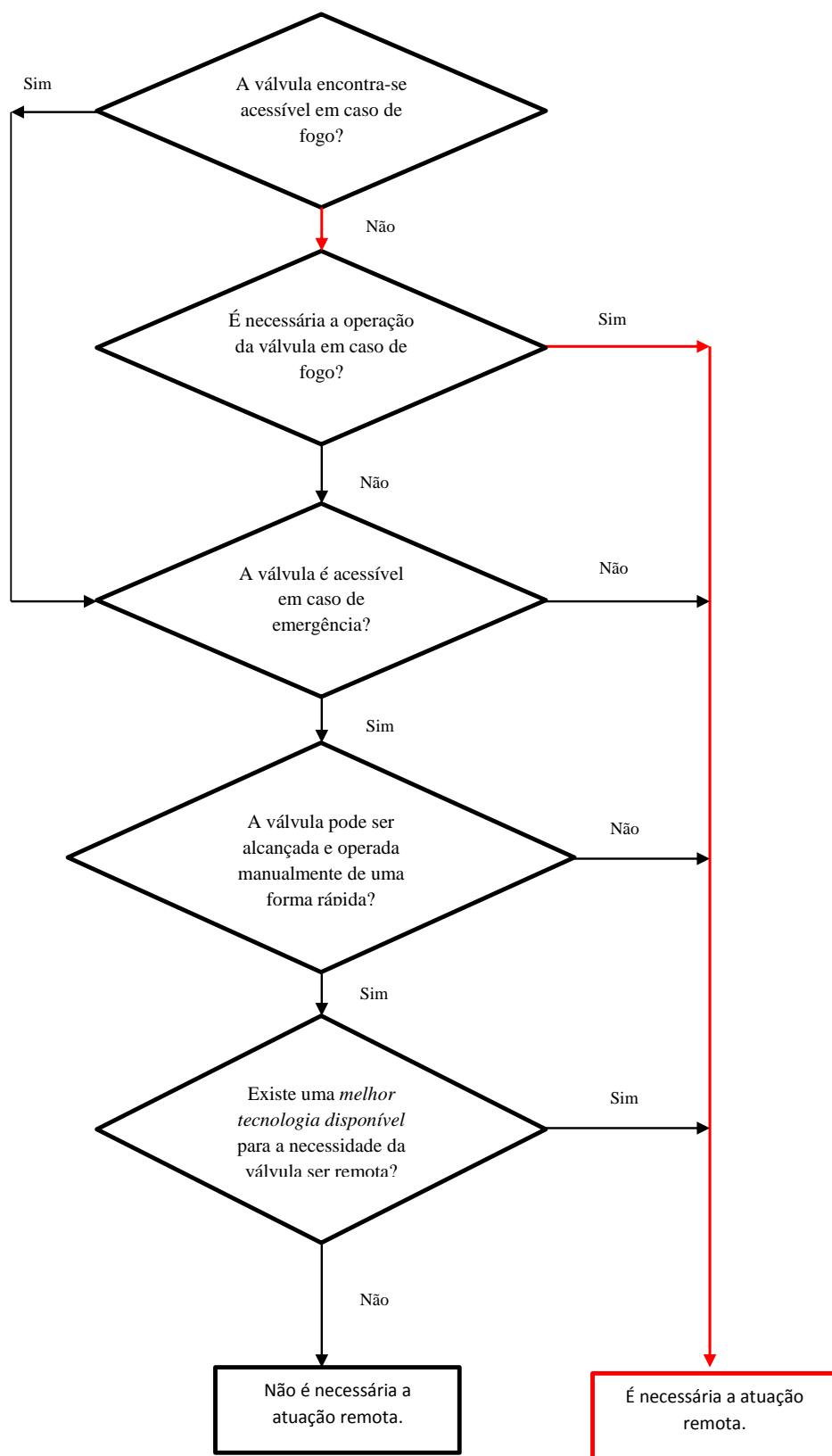


Figura 5. 6 – Avaliação da válvula de fundo do tanque quanto à necessidade de ser atuada remotamente.

Tabela 5. 2 – Propriedades do metanol necessárias para a avaliação da válvula como *firesafe*.

Propriedades do Metanol	
Ponto de inflamabilidade [72-74]	11°C
Índice de risco para a saúde [72-74]	1
Índice de risco de inflamabilidade [72-74]	3
Índice de risco de reatividade [72-74]	0
Ponto de ebulição [73]	64.6°C
Temperatura de operação das correntes	35.3 °C
Estado físico do metanol	Líquido

No que diz respeito ao seu ponto de inflamabilidade e ao seu ponto de ebulição, este é classificado como um líquido inflamável de classe IB como podemos verificar na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3 – Determinação da classe de líquidos inflamáveis pertencente ao metanol.

Classe	Ponto de Inflamabilidade	Ponto de Ebulição
Classe IA	< 22.8° C	< 37.8° C
Classe IB	< 22.8° C	≥ 37.8° C
Classe IC	≥ 22.8° C e < 37.8° C	Todos

Para além das propriedades do metanol, outra consideração importante é a altura a que esta válvula se encontra do chão. A válvula encontra-se a uma distância de 67 cm do chão. Isto significa que no caso de ocorrer um incêndio à volta do equipamento estas duas válvulas podem ser atingidas. Após estas considerações então torna-se possível a identificação da necessidade de a válvula em questão ser protegidas de fogo ou não. O procedimento de avaliação encontra-se exemplificado na Figura 5.8

## 5.2. Procedimento de cálculo de uma válvula de alívio de pressão e vácuo

De acordo com a norma API (Instituto Americano de Petróleo) 2000, a capacidade de ventilação normal deve ser pelo menos a soma da capacidade de ventilação para o movimento do líquido e do efeito térmico [65].

A determinação da capacidade de alívio devido à pressão e a vácuo, requer uma série de passos. Uma vez que este não foi o objetivo principal do trabalho, o procedimento de cálculo das

válvulas de alívio de pressão e vácuo e válvula de emergência encontram-se detalhadas no **Anexo D**.

O esquema do tanque do metanol necessário para a realização deste cálculo encontra-se na Figura 5.7.

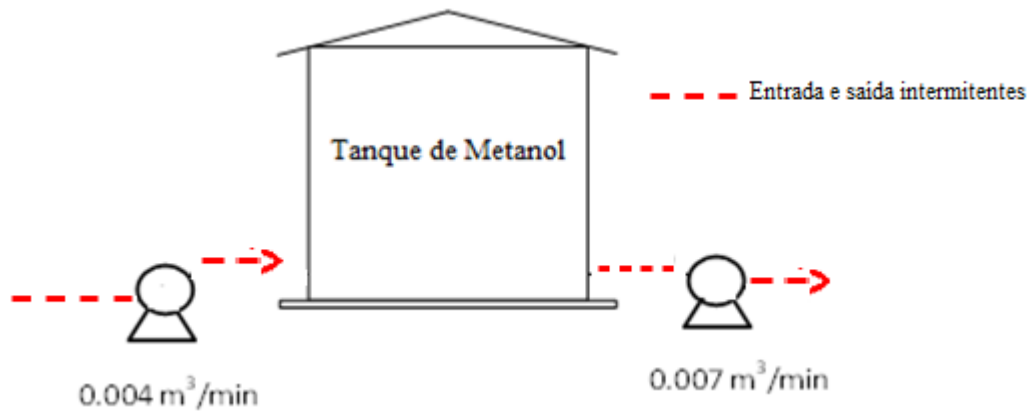


Figura 5. 7 – Representação do tanque de metanol para o cálculo das suas capacidades de ventilação.

Após realização dos cálculos segundo a norma API 2000, a capacidade de ventilação para o caso de alívio de pressão foi de  $1.58 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , a capacidade de entrada de inerte em casa de vácuo foi de  $5.95 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , e por fim, a capacidade de alívio da válvula de emergência em caso de incêndio é de  $5.75 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{s}$

O tanque de metanol da Figura 5.7 apresenta caudais diferentes à entrada e saída pois este não opera em estado estacionário, sendo que os valores representados para os respetivos caudais tratam-se de valores médios.

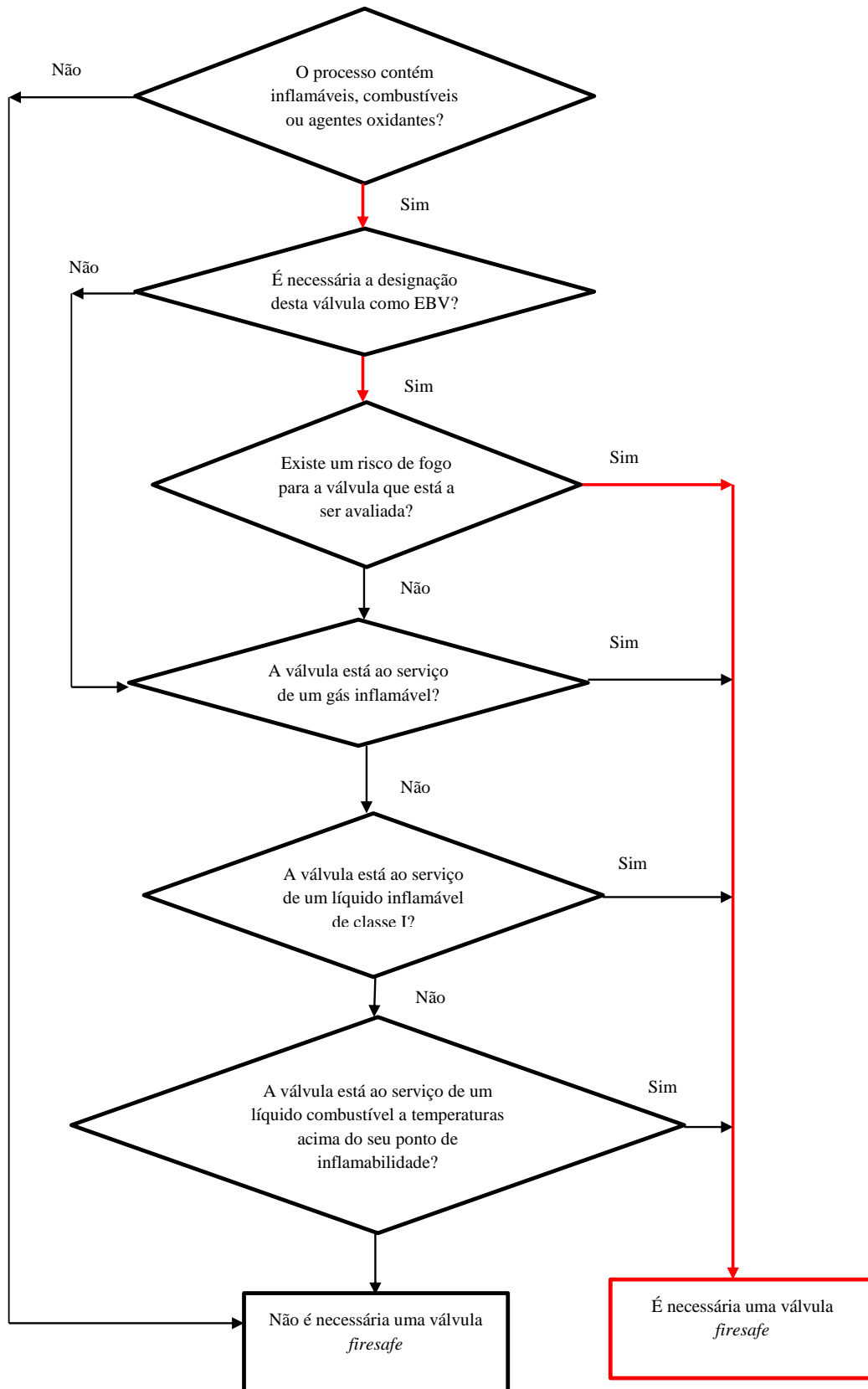


Figura 5. 8 – Avaliação da válvula assinalada na Figura 5.4 quanto à sua classificação como *firesafe*.



### 5.3. Resultados obtidos

O número total de válvulas identificadas para posterior avaliação e classificação foram de 145. Uma vez que uma parte significativa dos acidentes na indústria química ocorre nas áreas de armazenagem (como já se destacou na Tabela 3.1), de forma a simplificar a discussão dos resultados, estes foram agrupados em duas áreas: área do processo e utilidades e área da armazenagem. Do número total de válvulas identificadas, 84% correspondem à área do processo e utilidades e apenas 16% correspondem à área de armazenagem. Os resultados obtidos após realizada a avaliação seguindo os critérios expostos pela empresa e descritos no capítulo 4, encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Percentagem total de válvulas obtidas como resposta positiva às avaliações submetidas de acordo com as áreas estabelecidas.

	Área do Processo e Utilidades	Área da Armazenagem
<b>EBV</b>	53,5%	62,5%
<b>Atuação Remota</b>	48,3%	75%
<b>Firesafe</b>	58,1%	37,5%

Como podemos verificar, a área da armazenagem é a que mais contribui com avaliações positivas. Isto deve-se ao facto de que os volumes aí processados em cada vaso serem em geral maiores do que na área do processo e utilidades.

### 5.4. Contribuição dos critérios envolvidos para cada avaliação

Após verificação destes resultados, foram assinalados quais são os critérios que mais contribuíram para este resultado. Devido à baixa percentagem de válvulas referentes à armazenagem em comparação com a área do processo optou-se por fazer esta avaliação no conjunto total de válvulas identificadas como resposta positiva às avaliações.

No caso da avaliação EBV, um critério era suficiente para que a válvula fosse classificada como tal. Realizou-se uma representação gráfica das válvulas que cumpriram cada critério individualmente como pode ser verificado na Figura 5.9.

Nesta avaliação podemos verificar que o critério que mais contribuiu para esta classificação foi o referente ao Índice de Explosão e Fogo e ao Índice de Exposição Química, com uma percentagem de 38%. No entanto, a Dow Portugal não apresenta processos com índices de explosão e fogo superiores a 128, estando todos eles abaixo dos 97. Sendo assim, o índice de maior contribuição foi o de exposição química.

No caso de atuação remota, são várias as possibilidades para que uma válvula seja necessária ser remota. Optou-se assim por apresentar as várias hipóteses de acordo com o fluxograma apresentado no Capítulo 4 e posterior representação gráfica das suas contribuições para os resultados como apresentado na Figura 5.10:

**Hipótese 1** – A válvula pode ser acessível em caso de fogo e não num caso de emergência.

**Hipótese 2** – A válvula pode não ser acessível em caso de fogo, e ser necessária a sua operação em caso de fogo.

**Hipótese 3** – A válvula pode não ser acessível em caso de fogo, a sua atuação não ser necessária neste caso, mas não ser acessível no caso de uma emergência.

**Hipótese 4** – A válvula pode não ser acessível em caso de fogo, e a sua atuação não ser necessária a sua atuação em caso de fogo, mas não puder ser alcançada e operada manualmente de uma forma rápida.

**Hipótese 5** – A válvula pode ser acessível em caso de fogo, ser acessível em caso de emergência e não puder ser operada de uma forma rápida.

Nesta avaliação, a hipótese que mais contribuiu para esta classificação foi a **Hipótese 2**, com um valor de 84%. Isto significa que a maior percentagem destas válvulas *não são acessíveis no caso de um fogo, e necessitam ser operadas perante esse incidente*. A acessibilidade envolve a distância a que a válvula se encontra do equipamento, e se esta se encontram dentro do raio de exposição e fogo e com a sua altura em relação ao nível do chão. No caso de avaliação *firesafe* o primeiro critério de seleção é a presença de líquidos ou gases inflamáveis, e de agentes oxidantes. Posteriormente, existem várias possibilidades para que a válvula em estudo seja protegida do fogo. De seguida são apresentadas as hipóteses de acordo com o fluxograma representado no Capítulo 4.

### Contribuição dos critérios para classificação como EBV

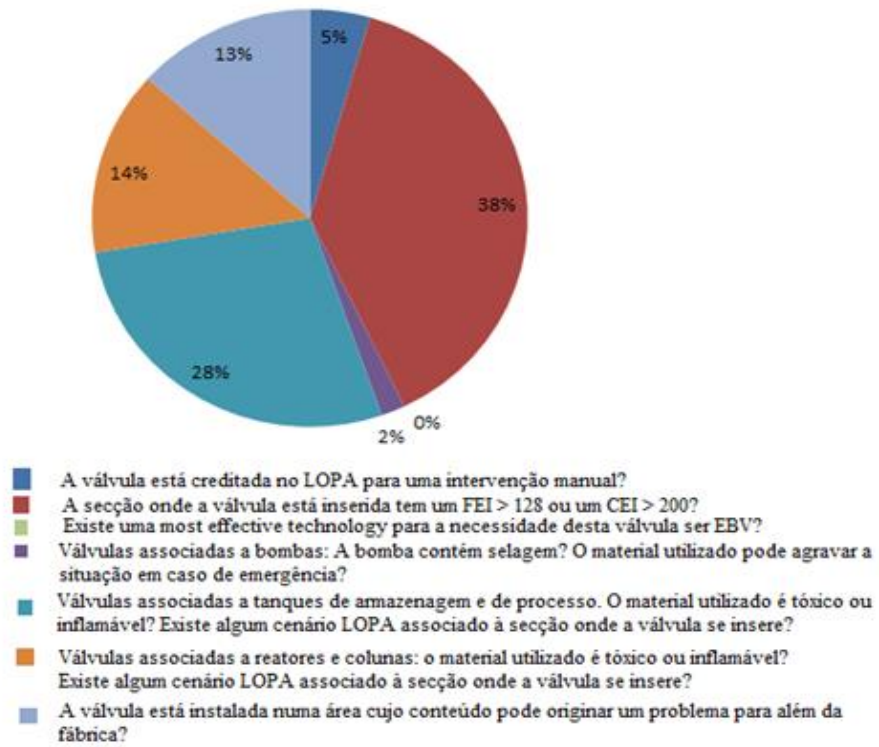


Figura 5.9 – Contribuição dos critérios para classificação das válvulas como válvulas de bloqueio de emergência.

### Contribuição dos critérios na avaliação de atuação remota

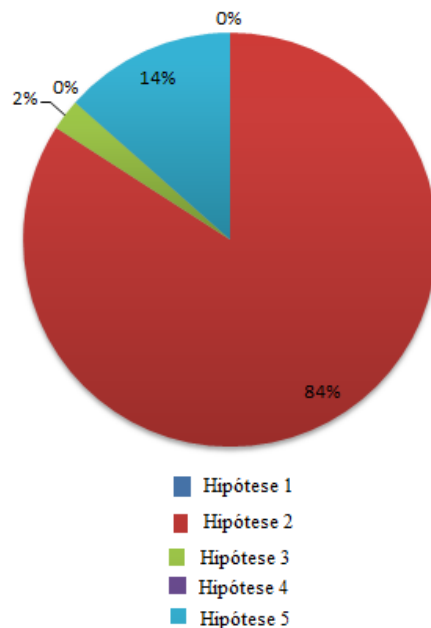


Figura 5.10 – Contribuição dos critérios para a avaliação de atuação remota.

Na Figura 5.11 encontra-se uma representação gráfica das contribuições das várias hipóteses para os resultados relativamente à classificação *firesafe* em função das seguintes hipóteses:

**Hipótese A** – Não ser necessária a designação da válvula como EBV mas estar ao serviço de um gás inflamável, líquido inflamável de classe I ou líquido combustível com temperatura acima do seu ponto de inflamabilidade.

**Hipótese B** – Ser necessária a designação da válvula como EBV, e existir um risco de fogo para a válvula que está a ser avaliada.

**Hipótese C** – Ser necessária a designação da válvula como EBV, não existir um risco de fogo para a válvula que está a ser avaliada mas estar ao serviço de um gás inflamável, líquido inflamável de classe I ou líquido combustível com temperatura acima do seu ponto de inflamabilidade.

Nesta avaliação, como podemos ver na Figura 5.3, a hipótese que mais contribuiu para esta avaliação foi a **Hipótese B** com 62%. Como já foi referido anteriormente, este tipo de válvulas só é necessária no caso de serviços inflamáveis, combustíveis ou agentes oxidantes. Sendo assim, após este critério ser verificado, os casos que mais contribuíram para esta classificação foram o facto da necessidade da válvula ser classificada como EBV e existir um risco de fogo para a válvula que está a ser avaliada. O risco de fogo está associado à altura que a válvula se encontra do chão. Se uma válvula estiver a vários metros do chão, pode ser considerada não estar exposta ao fogo. Mais uma vez, a acessibilidade da válvula encontra-se aqui inserida. No entanto, é importante referir que no que diz respeito à acessibilidade, e altura a que as válvulas se encontram do chão, são questões que dizem respeito ao *layout* da fábrica.

**Contribuição dos critérios para classificação *firesafe***

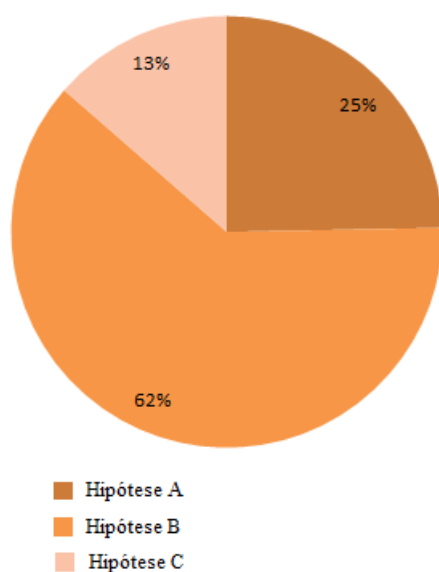


Figura 5.11 – Contribuição dos critérios quanto à classificação das válvulas como *firesafe*.

## 6. Conclusões e Recomendações

O presente trabalho permitiu concluir que a área de armazenagem é a que sofrerá mais alterações no que diz respeito à classificação como válvulas de bloqueio de emergência e necessidade de atuação remota. Na classificação das válvulas como *firesafe*, a área do processo e utilidades mostrou ser a dominante.

De uma forma geral foi também verificado que nas três avaliações existiu sempre um critério de destaque quanto à sua contribuição para o resultado final.

No caso das válvulas de bloqueio de emergência o critério que mais contribuiu foi o índice de exposição química. Para o caso da atuação remota os critérios que mais contribuíram para este resultado foram a falta de acessibilidade das válvulas em caso de fogo e a necessidade da sua operação.

Os critérios que mais contribuíram para a avaliação *firesafe* foram a necessidade das válvulas serem classificadas como válvulas de bloqueio de emergência e estarem muito próximas do nível do chão. No entanto, é importante referir que as questões de acessibilidade estão relacionadas com o *layout* da fábrica.

No caso da unidade de remoção do metanol concluiu-se que a válvula de fundo do tanque identificada para avaliação terá que ser classificada como válvula de bloqueio de emergência, ser atuada remotamente e ter uma configuração *firesafe*, como verificado na secção 5.1.

No caso da avaliação EBV o critério que contribuiu para a avaliação positiva foi o facto de a válvula estar associada a um tanque de armazenagem e conter um produto inflamável. A avaliação positiva relativamente à atuação remota deveu-se ao facto desta válvula não estar acessível em caso de fogo e a sua atuação ser necessária em caso de emergência. Por fim, quanto à avaliação *firesafe*, o critério que contribuiu positivamente foi o facto desta válvula se encontrar ao nível do chão,

Com este trabalho a Dow Portugal pretende tomar medidas tendo em conta o seu capital para reforçar ainda mais a sua segurança, mantendo o número zero de acidentes e a proteção dos seus colaboradores e o meio envolvente das suas atividades.

Quanto às válvulas de bloqueio de emergência estas terão que ser identificadas no campo e nos diagramas de instrumentação e processo como EBV, incluídas na documentação de manutenção e nos planos de emergência. No campo estas devem conter uma chapa de metal onde é aplicada a designação, em locais que sejam facilmente reconhecidas pelos operadores e pessoal de resposta a emergência e de forma padronizada em toda a planta.

As válvulas de bloqueio de emergência atuadas remotamente devem ser identificadas nos painéis de controlo e com a indicação da sua posição de fecho em caso de falha. Para além da ativação da sala de controlo, este tipo de válvulas podem ser ativadas a partir de interruptores no campo. Para tal, devem respeitar algumas condições como fácil identificação numa situação de

emergência, identificadas e diferenciadas de outros interruptores como por exemplo, incluir uma cor óbvia ou um rótulo visível e protegidas contra acionamento indesejado. Para além disso, este tipo de válvulas devem ser testadas pelo menos a cada cinco anos para evitar uma falha quando a operação é necessária. Os testes devem incluir a inspeção de fugas, corrosão e de peças soltas e manutenção em linha (teste de funcionalidade no local).

As válvulas de atuação remota deverão ser modificadas no que toca ao atuador, este passa a ser automático através do sistema de controlo da fábrica.

No caso das válvulas *firesafe*, estas deverão ser substituídas por válvulas com uma vedação de metal com metal e enchimentos capazes de resistir a altas temperaturas para que no caso de um incêndio estas não percam a função de estanquicidade.

Como conclusão final do trabalho verifica-se que as válvulas de bloqueio de emergência, as válvulas de atuação remota e *firesafe* tornam-se indispensáveis para a proteção de uma planta em caso de incêndio ou explosão. Para este tipo de avaliações é necessária a participação de pessoas com o conhecimento e experiência do processo.

Para além deste tipo de considerações, é necessário considerar as variações de pressão devido a variações externas de temperatura, considerando a proteção de pressão e vácuo de reservatórios atmosféricos, a partir de válvulas de alívio de pressão e vácuo e válvulas de emergência, segundo a norma API 2000.

## 7. Bibliografia

- [1] Morais, S. ‘*Relatório de Estágio*’, Biblioteca Dow Portugal, Estarreja, 1995, pp.3-6
- [2] Teixeira, T.; Nunes, S. ‘*Relatório de Estágio*’, Biblioteca Dow Portugal, Estarreja, 2001, pp. 3-6
- [3] The Dow Chemical Company, ‘*Estarreja. A Dow na Península Ibérica*’, 1995 [online] Disponível em: <http://www.dow.com/iberica/pt/about/iberica/sites/estarreja.htm>. [Consultado em Maio de 2013]
- [4] Dow Portugal, ‘*Projecto de Ampliação da Dow Portugal – Estudo Prévio*’, Estarreja, 2007, pp.1-29
- [5] Sarviel, E., ‘*Construction estimating reference data*’, 2ª Edição, Craftsman Book Company, 1993, p.285
- [6] Mannan, S. ‘*Lee’s Loss Prevention in the Process Industries: Hazard identification, Assessment and Control*’, 3ª Edição, Elsevier, Texas, 2005, pp.39-40;242-255
- [7] Khan, F. I.; Abbasi, S.A. ‘*Techniques and methodologies for risk analysis n chemical process industries*’, vol.11, 1998, pp.261-277
- [8] Sinnott, R.K; Towler, G. ‘*Safety and Loss Prevention*’, Chemical engineering Design, 4ª Edição, Elsevier, Oxford, 2005, pp.360-368
- [9] Marsh Energy Practice ‘*The 100 largest losses 1972-2009*’, 2010, pp.1-26
- [10] Marietta ‘*Fires ranges at shell chemical*’, The Marietta Times, 1994
- [11] The Energy Library ‘*Hindustan Petroleum LPG explosion*’ [online] Disponível em: <http://www.theenergylibrary.com/node/11352>. [Consultado em Maio de 2013]
- [12] Rediff ‘*80 feared killed in AP LPG blast*’ [online] Disponível em: <http://www.rediff.com/news/sep/15ap.htm>. [Consultado em Maio de 2013]
- [13] Summers, A. E.; Hearn, W. ‘*Overfill Protective Systems – Complex problem, Simple Solution*’ SIS-TECH Solutions, 2010, pp.1-10
- [14] ‘*Memorandum and order*’, 2008 [online] Disponível em: [www.reinsurancefocus.com/uploads/Huntsman.pdf](http://www.reinsurancefocus.com/uploads/Huntsman.pdf). [Consultado em Maio de 2013]
- [15] Hassan, R. ‘*Thai Oil Refinery Explosion*’, 2009, [online] Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/19551259/Thai-Oil-Refinery-Explosion>. [Consultado em Maio de 2013]
- [16] AcuSafe ‘*Kuwait Oil Refinery Fire and Explosion*’, 2000, [online] Disponível em: <http://www.acutech-consulting.com/acusafe/Incidents/KuwaitFire2000/Incident-Kuwait2000.html>. [Consultado em Maio de 2013]

- [17] Integrity Engineering “*The 50 Major Engineering Failures (1977-2007) Part-3*” [online] Disponível em: <http://abduh137.wordpress.com/2008/04/28/the-50-major-engineering-failures-1977-2007-part-3/> [Consultado em Maio de 2013]
- [18] BBC News “*Huge blast rocks Kuwait Refinery*”, 2000, [online] Disponível em: [http://news.bbc.co.uk/2/hi/middle\\_east/805057.stm](http://news.bbc.co.uk/2/hi/middle_east/805057.stm). [Consultado em Maio de 2013]
- [19] Grabois, A. P. “*Explosão na P-36 foi causada por erros de manutenção e projeto, diz ANP*” [Online] Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/plataforma.shtml>. [Consultado em Maio de 2013]
- [20] Comissão das Comunidades Europeias “*Decisão da comissão de Dezembro de 2002 relativa às disposições nacionais respeitantes à limitação da importação e da colocação no mercado de determinados adubos NK de elevado teor de azoto e contendo cloro, notificadas pela República Francesa nos termos*” Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2003, p-77
- [21] Espluga, J. “*Subcontracted workers protest after accident at petrochemicals plant*”, 2003, [online] Disponível em: <http://www.eurofound.europa.eu/eiro/2003/10/feature/es0310205f.htm%20>. [Consultado em Maio de 2013]
- [22] Guy Carpenter & Company, Inc “*Chemical Plant Fire, Gresik, Indonesia*”, 2004, p.1
- [23] “*Relatório do acidente na refinaria de Matosinhos divulgado para a semana*”, 2004, [online] Disponível em: <http://www.ambienteonline.pt/noticias/detalhes.php?id=1465>. [Consultado em Maio de 2013]
- [24] The Free Library “*Explosion at Sasol’s ethylene plant in Secunda, South Africa*”, 2004, [online] Disponível em: <http://www.thefreelibrary.com/Explosion+at+Sasol's+Ethylene+Plant+in+Secunda,+South+Africa.-a0121539430>. [Consultado em Maio de 2013]
- [25] ICIS “*Five dead, over 100 injured in Sasol ethylene plant blast at Secunda, Africa*”, 2004, [online] Disponível em: <http://www.icis.com/Articles/2004/09/01/610006/five+dead+over+100+injured+in+sasol+ethylene+plant+blast+at+secunda+s.htm>. [Consultado em Maio de 2013]
- [26] Chinadaily “*Danqing oil refinery explosion kills 2, five missing*”, 2004, [online] Disponível em: [http://www.chinadaily.com.cn/english/doc/2004-10/28/content\\_386410.htm](http://www.chinadaily.com.cn/english/doc/2004-10/28/content_386410.htm). [Consultado em Maio de 2013]



- [27] AcuSafe *“Incident News Summary”* [online] Disponível em: <http://www.acutech-consulting.com/acusafe/Newsletter/Stories/1104News-MonthlyIncidents.htm>. [Consultado em Maio de 2013]
- [28] Rigot, B. *“Lessons learned from Texas City Refinery explosion”*, Washinton Group International, 2007, pp.1-9
- [29] Mishra, K. B.; Wehrstedt, K. D.; Krebs, H. *“Lessons learned from recent fuel storage fires”* ICCEU, 2012, pp.1-10
- [30] Jimenez, C ; Glenn, K.; Denning, G. *“Explosion and fire at CAPECO: Engineering failure or prevention success?”*, International Oil Spill Conference, 2011, pp.1-8
- [31] Crawford, K *“Puerto Rico tank farm fire”*, 2009, pp.1-6
- [32] BBC News *“Huge blast stops Venezuela’s main oil refinery Amuay”*, 2012, [online] Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/news/world-latin-america-1937865720%>. [Consultado em Maio de 2013]
- [33] *“Incêndio em refinaria na Venezuela é extinto, diz empresa”*, 2012, [online] Disponível em: <http://g1.globo.com/mundo/noticia/2012/08/incendio-em-refinaria-na-venezuela-e-extinto-diz-empresa.html>. [Consultado em Maio de 2013]
- [34] *“Massive explosion rocks Marathon Detroit Refinery”*, 2013, [Online] Disponível em: <http://rt.com/usa/explosion-refinery-detroit-tanker-520/>. [Consultado em Maio de 2013]
- [35] Bryan, D. *“Explosion at Detroit oil refinery raises danger of wider disaster”*, 2013, [online] Disponível em: <http://www.wsws.org/en/articles/2013/04/30/mara-a30.html>. [Consultado em Maio de 2013]
- [36] Vasconcelos, F. M. *“Uma aplicação da técnica de análise de camadas de proteção (LOPA) na avaliação do risco do sistema de hidrogênio de refrigeração do gerador elétrico principal de uma usina nuclear”*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008 (Tese de Mestrado)
- [37] Alves, C. L. *“Uma aplicação da técnica de Análise de Camadas de Proteção (LOPA) na avaliação de risco de incêndios nas rotas de cabos de desligamento de um reator nuclear”*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007 (Tese de mestrado).
- [38] Wei, C.; Rogers, W.J.; Mannan, M.S. *“Layer of protection analysis for reactive chemical risk assessment”*, Journal of Hazardous Material, vol.159, nº1(2008), pp.19-24
- [39] Myers, P. M. *“Layer Of Protection Analysis – Quantifying human performance in initiating and independent protective layers”*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2012

- [40] Babu, J. R. '*Layer Of Protection Analysis – An effective tool in PHA*', 2007, pp.1-13  
[Online] Disponível em:  
  
<http://www.cholarisk.com/uploads/Layer%20of%20protection%20analysis%20effectivetool%20in%20PHA.pdf> [Consultado em Março de 2013]
- [41] Summers, A. E. '*Introduction to Layers Of Protection Analysis*', Journal of Hazardous Materials, vol 104, nº1(2003), pp. 163-168
- [42] Suardin, J. A. '*The integration of Dow's fire and explosion index (F&EI) into process design and optimization to achieve inherently safer design*', Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol.20, nº1(2007), pp.79-90
- [43] Wang, F.; Wang, Y. '*Safety Assessment of production process of styrene*', Procedia Engineering, vol.45, 2012, pp.139-143
- [44] The Dow Chemical Company '*Dow's Fire & Explosion Index Hazard Classification Guide*', 7ª Edição, New York, 1994
- [45] Gupta, J.P; Khemani, G; Mannan, M.S '*Calculation of Fire and Explosion Index (F&EI) value for the Dow Guide taking credit for the loss control measures*', Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol.16, nº4(2003), pp.235-241
- [46] The Dow Chemical Company '*Chemical Exposure Index*', 2ª Edição, 1993
- [47] Canadian Centre for Occupational health and Safety '*Flammable & Combustible Liquids – Hazards*' [Online] Disponível em:  
  
<http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/flammable/flam.html>. [ Consultado em Março de 2013]
- [48] National Fire Protection Association '*NFPA 704: Standard System for the identification of the hazards materials for emergency response*', EUA, 2007, pp. 4-24
- [49] The Dow Chemical Company '*Material Hazard Identification*', Loss Prevention Principles, 2010, pp. 1-22
- [50] Etowa, C.B; Amyotte, P.R.; Pegg, M.J; Khan, F.I. '*Quantification of inherent safety aspects of the Dow Indices*', Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol.15, nº6(2002), pp. 477-487
- [51] Thomson, N. '*Fire Hazards in Industry*', Oxford (2002), pp. 116-122;132-144;149-152
- [52] UC San Diego '*Flammable and Combustible Liquids Overview*', 2012, [online] Disponível em: <http://blink.ucsd.edu/safety/research-lab/chemical/liquids/>. [ Consultado em Março de 2013]

- [53] United States Department of Labor “ *Flammable and Combustible Liquids*”, [online] Disponível em: [http://www.osha.gov/dte/library/flammable\\_liquids/flammable\\_liquids.html](http://www.osha.gov/dte/library/flammable_liquids/flammable_liquids.html). [Consultado em Março de 2013]
- [54] The Dow Chemical Company “ *Flammable and Combustible Liquids*”, Loss Prevention Principles, 2012, pp.1-28
- [55] Wallace, W.J. “*Flammable and Combustible Liquids: Storage and Handling*”, 2009, [online] Disponível em: <http://www.workplacegroup.net/articles/article-flammable-liquids.htm>. [Consultado em Março de 2013]
- [56] Fthenakis, V. M. “*Prevention and control of accidental releases of hazardous material in PV facilities*”, John Wiley & Sons, Ltd., New York (1998), pp. 51-57
- [57] The Dow Chemical Company “ *Emergency Block Valves*”, Loss Prevention Principles, 2010, pp.1-10
- [58] The Dow Chemical Company “ *Firesafe, Firetested and fire protected valves*”, Loss Prevention Principles, 2010, pp.1-5
- [59] Vinod , P. E. B. “ *How safe are fire-safe valves?*”, Chemical Processing, 1990, pp.24-32
- [60] Miller, H.L. “*Valve types: Ball valves*”, Control valve selection and sizing, 2006, pp. 1262-1272
- [61] FBV Engineered Solution “ *Floating Ball valves*”, [online] Disponível em: <http://www.fbvalve.com/floating-ball-valve.html>. [Consultado em Maio de 2013]
- [62] Chung, P. W. H. “*Conceptual design of pressure relief systems*”, vol.13, 2000, pp. 519-526
- [63] Randall, P. E. W. “*Selection and sizing of pressure relief valves*”, vol.112, 2012
- [64] Pauli, E.A. ;Uliana, F.S. “*Mecânica – Tubulações e Conexões*”, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2005, pp. 21-23
- [65] American Petroleum Institute “*API 2000. Venting Atmospheric and Low-Pressure Storage Tanks*”, 5ª Edição, 1998, pp. 1-40
- [66] Engineering Design Encyclopedia “*Pressure/Vacuum relief valves at atmospheric fixed roofs tanks*” [online] Disponível em: <http://www.enggcyclopedia.com/2011/10/pressurevacuum-relief-valves-atmospheric-fixed-roof-tanks/>. [Consultado em Maio de 2013]
- [67] Bell, K.J.; Muller, A.C. “ *Construction of Shell and tube heat exchangers*”, Wolverine Engineering Data Book II, Wolverine Tube, Inc (2001), pp. 32-39
- [68] Matos, J. M. R. “*Optimização da Separação de compostos orgânicos*”, Universidade de Aveiro, 2009 (Tese de Mestrado)

- [69] Fernandes, S. L .B. *“Optimização da separação de compostos orgânicos”*, Universidade de Aveiro, 2009 (Tese de mestrado)
- [70] The protectoseal Company *“Pilot operated tank blanketing valve”*, 2002, p.1
- [71] Hollowau, M.D; Nwaoha, C.; Onyewaenyi, O.A *“ Process plant equipment operation, control and reability”*. New Jersey, 2012,p. 402
- [72] Methanex Corporation *“Material Safety Data Sheet: Methanol”*, 2005,pp.1-7
- [73] Terra Nitrogen Corporation *“Material Safety data Sheet: Methanol”*, 2001, pp.1-8
- [74] Southern Chemical Corporation *“Safety Data Sheet Methanol”*, 2012, pp.1-8
- [75] DDBST *“Vapor pressure of Methanol”* [online] Disponível em: [http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP\\_C110.php](http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C110.php). [ Consultado em Maio de 2013]
- [76] Sasol *“Density vapor pressure for sasol solvents and sasol acrylates products in the range 0°C to 40°C”*, 2008, pp.10
- [77] Protectoseal *“Emergency Venting”*, Protectoseal Engineering and manufacturing vapor control and Fire prevention equipment, Technical manual II, USA, 1988 , pp.1-4

## **Anexo A: Sistema de marcação e identificação de perigo da *National Fire Protection Association (NFPA)***

A NFPA é a referência mais conhecida e prestigiada em normas e regulamentos técnicos de segurança no combate e proteção contra incêndios. Anteriormente, esta organização era conhecida pelo seu nome completo, *National Fire Protection Association*, mas atualmente mudou o seu nome para a sigla simplesmente.

A NFPA tem um sistema de marcação de identificação de perigo desenvolvida em 1961. Este sistema estava destinado a fornecer informações para o pessoal de emergência, para que pudessem avaliar quais as técnicas de combate que poderiam utilizar no caso de materiais perigosos. Contudo, este sistema não fornece esse tipo de informação, mas funciona como um sistema de rotulagem na planta fornecendo informações sobre o sistema [48].

Este sistema de marcações consiste num losango colorido, mais conhecido como diamante de fogo ou de perigo, e encontra-se dividido em quatro losangos mais pequenos e todos eles com uma cor associada, como se pode ver na Figura A.1.

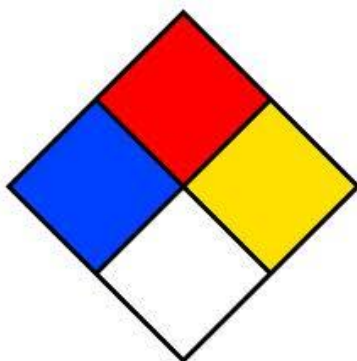


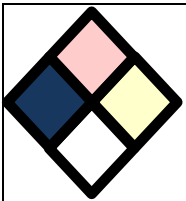
Figura A. 1 – Representação do diamante de fogo [48,49].

A cada losango é atribuída uma classificação numérica que varia de zero, indicando o risco mínimo, até quatro, indicando o risco máximo [48,49].

No que diz respeito às cores, a cor azul é atribuída à saúde, o vermelho à inflamabilidade, a cor amarela a reatividade e a cor branca deve indicar perigos especiais.

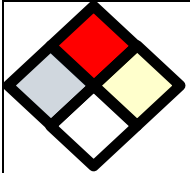
Nas Tabelas A.1, A.2 e A.3 e A.4 são descritos os respetivos graus para cada categoria do sistema.

Tabela A. 1 – Descrição dos índices de risco quanto à saúde de acordo com a *National Fire Protection Association* [48].

	Índice	Grau de Perigo	Critério
	4	Materiais que podem ser letais, em tempos de exposição curtos em condições de emergência.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases cujo LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda é ≤ 1000 ppm.</li> <li>• Qualquer líquido cuja concentração de vapor saturado a 20°C (68°F) é igual ou superior a 10 vezes o seu LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda, caso o seu LC<sub>50</sub> seja ≤ 1000 ppm.</li> <li>• Poeiras cujo LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda é ≤ 0.5 mg/L.</li> <li>• Materiais cujo LD<sub>50</sub> para toxicidade via cutânea aguda é ≤ 40 mg/kg.</li> <li>• Materiais cujo LD<sub>50</sub> para toxicidade via oral aguda é ≤ 5 mg/kg.</li> </ul>
	3	Materiais que podem causar lesões graves ou permanentes em condições de emergência.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases cujo LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda é &gt;1000 ppm e ≤ 3000 ppm.</li> <li>• Qualquer líquido cuja concentração de vapor saturado a 20°C (68°F) é igual ou superior ao seu LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda, caso o seu LC<sub>50</sub> seja ≤ 3000 ppm e que não satisfaça os critérios de risco 4.</li> <li>• Poeiras cujo LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda é &gt; 0.5 mg/L e ≤ 2 mg/L.</li> <li>• Materiais cujo LD<sub>50</sub> para toxicidade via cutânea aguda é &gt; 40 mg/kg e ≤ 200 mg/kg.</li> <li>• Materiais que são corrosivos ao trato respiratório, aos olhos (ou que provocam opacidade irreversível da córnea) e à pele.</li> <li>• Gases criogênicos que causam queimaduras e danos irreversíveis nos tecidos.</li> <li>• Gases comprimidos liquefeitos com ponto de ebulição ≤ -55°C (-67 °F) que causam queimaduras e danos irreversíveis nos tecidos.</li> <li>• Materiais cujo LD<sub>50</sub> para toxicidade via oral aguda e &gt; 5 mg/kg e ≤ 50 mg/kg.</li> </ul>
	2	Materiais que podem ser perigosos quando inalados ou absorvidos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases cujo LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda é &gt;3000 ppm e ≤ 5000 ppm.</li> <li>• Qualquer líquido cuja concentração de vapor saturado a 20°C (68°F) é maior ou igual a 1/5 do seu LC<sub>50</sub> para toxicidade por inalação aguda, caso o seu LC<sub>50</sub></li> </ul>

			<p>seja <math>\leq 5000</math> ppm e que não satisfaça os critérios de risco 4 e 3.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Poeiras cujo <math>LC_{50}</math> para toxicidade por inalação aguda é <math>&gt; 2</math> mg/L e <math>\leq 10</math> mg/L.</li> <li>• Materiais cujo <math>LD_{50}</math> para toxicidade via cutânea aguda é <math>&gt; 200</math> mg/kg e <math>\leq 1000</math> mg/kg.</li> <li>• Gases comprimidos liquefeitos com ponto de ebulição entre <math>-30^{\circ}C</math> (<math>-22^{\circ}F</math>) e <math>-55^{\circ}C</math> (<math>-67^{\circ}F</math>) que podem causar danos graves nos tecidos dependendo do grau de exposição.</li> <li>• Materiais que são irritantes respiratórios, provocam irritações graves mas reversíveis nos olhos e são lacrimogênicos e irritantes primários da pele.</li> <li>• Materiais cujo <math>LD_{50}</math> para toxicidade via oral aguda é <math>&gt; 50</math> mg/kg e <math>&lt; 500</math> mg/kg.</li> </ul>
	<b>1</b>	Materiais que podem causar alguma irritação em condições de emergência.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases e vapores cujo <math>LC_{50}</math> para toxicidade por inalação aguda é <math>&gt;5000</math> ppm e <math>&lt; 10,000</math> ppm.</li> <li>• Poeiras <math>LC_{50}</math> para toxicidade por inalação aguda é <math>&gt; 10</math> mg/L e <math>\leq 200</math> mg/L.</li> <li>• Materiais cujo <math>LD_{50}</math> para toxicidade via cutânea aguda é <math>&gt; 1000</math> mg/kg e <math>\leq 2000</math> mg/kg.</li> <li>• Materiais que podem causar uma irritação ligeira a moderada no trato respiratório, olhos e pele.</li> <li>• Materiais cujo <math>LD_{50}</math> para toxicidade via oral aguda e <math>&gt; 500</math> mg/kg e <math>&lt; 2000</math> mg/kg.</li> </ul>
	<b>0</b>	Materiais que não oferecem nenhum tipo de perigo em condições de emergência.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases e vapores cujo <math>LC_{50}</math> para toxicidade por inalação aguda é <math>&gt; 10,000</math> ppm.</li> <li>• Poeiras <math>LC_{50}</math> para toxicidade por inalação aguda é <math>&gt; 200</math> mg/L.</li> <li>• Materiais cujo <math>LD_{50}</math> para toxicidade via cutânea aguda é <math>&gt; 2000</math> mg/kg.</li> <li>• Materiais cujo <math>LD_{50}</math> para toxicidade via oral aguda é <math>&gt; 2000</math> mg/kg.</li> <li>• Não são irritantes para o trato respiratório, olhos e pele.</li> </ul>

Tabela A. 2 – Descrição dos índices de risco quanto à inflamabilidade de acordo com a *National Fire Protection Association* [48].

	Índice	Grau de Perigo	Critério
	4	Materiais que rápida ou facilmente se podem vaporizar à temperatura ambiente ou que se dispersam no ar, e que podem queimar imediatamente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases inflamáveis.</li> <li>• Materiais inflamáveis criogênicos.</li> <li>• Qualquer líquido ou material gasoso que é líquido sob pressão e tem um ponto de inflamabilidade inferior a 73°F (22.8 °C) e um ponto de ebulição abaixo dos 100 °F (37.8 °C).</li> <li>• Materiais que podem queimar espontaneamente quando expostos ao ar.</li> <li>• Sólidos contendo mais que 0.5% em massa de um solvente inflamável ou combustível.</li> </ul>
	3	Líquidos e sólidos que podem queimar em quase todas as condições de temperatura ambiente. Materiais deste grau produzem atmosferas perigosas com o ar sob quase todas as temperaturas ambiente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Líquidos com ponto de inflamabilidade &lt; 73 °F (22.8°C) e com ponto de ebulição ≥ 100 °F (37.8 °C) e líquidos com ponto de inflamabilidade ≥ 73 °F (22.8 °C) e &lt; 100°F (37.8 °C).</li> <li>• Materiais que tendo em conta a sua forma física e condições ambientais podem formar misturas explosivas com o ar e são facilmente dispersíveis no ar.</li> <li>• Poeiras combustíveis e inflamáveis com um diâmetro inferior a 420 µm.</li> <li>• Materiais que podem queimar com muita rapidez, usualmente por conterem oxigênio na sua composição.</li> <li>• Sólidos que contêm mais que 0.5% em massa de um solvente combustível ou inflamável.</li> </ul>
	2	Materiais que devem ser aquecidos moderadamente ou expostos a temperaturas relativamente altas antes da ignição ocorrer. Materiais deste grau formam atmosferas explosivas com o ar sob condições de temperaturas altas e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Líquidos com ponto de inflamabilidade ≥ 100°F (37.8°C) e &lt; 200°F (93.4 °C).</li> <li>• Materiais sólidos na forma de pó ou poeira grossa com diâmetros entre 420 µm e 2mm que queimam rapidamente mas geralmente não formam atmosferas explosivas com o ar.</li> <li>• Materiais fibrosos que queimam rapidamente criam perigo de incêndio, como por exemplo, o algodão.</li> <li>• Sólidos e semissólidos que rapidamente libertam vapores inflamáveis.</li> <li>• Sólidos que contêm mais de 0.5% em massa de um solvente combustível ou</li> </ul>



		aquecimento moderado.	inflamável.
<b>1</b>		Materiais que devem ser pré-aquecidos antes da ignição poder ocorrer. Materiais deste grau necessitam de um pré-aquecimento considerável sob todas as condições de temperatura, antes da ignição ocorrer.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais que podem queimar no ar quando expostos a uma temperatura de 1500 °F (815.5 °C) por um período igual ou inferior a 5 minutos.</li> <li>• Líquidos, sólidos e semissólidos que têm um ponto de inflamabilidade igual ou acima dos 200°F (93.4 °C).</li> <li>• Líquidos com um ponto de inflamabilidade &gt; 95 °F (35 °C) e que não sustentam a combustão quando testados.</li> <li>• Líquidos com um ponto de inflamabilidade &gt; 95°F (35 °C) numa solução miscível em água ou dispersões com conteúdo sólido/ líquido aquoso não combustível com mais de 85% em massa.</li> <li>• Líquidos que não têm ponto de fogo quando testados até ao ponto de ebulição ou até uma temperatura à qual a amostra a ser testada mostra uma mudança física óbvia.</li> <li>• Aglomerados combustíveis com diâmetro superior a 2mm.</li> </ul>
<b>0</b>		Materiais que não queimam.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais que não queimam com o ar quando expostos a uma temperatura de 1500 °F (815.5 °C) por um período de 5 minutos.</li> </ul>

Tabela A. 3 – Descrição dos índices de reatividade quanto à reatividade de acordo com a *National Fire Protection Association* [48].

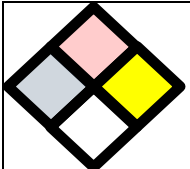
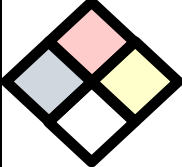
	Índice	Grau de Perigo	Critério
	4	Materiais que por si mesmos e instantaneamente são capazes de detonação ou decomposição explosiva ou reação explosiva a temperaturas e pressões normais.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais sensíveis a choques mecânicos ou térmicos localizados a temperaturas e pressões normais.</li> <li>• Materiais que têm uma densidade de energia instantânea (produto do calor de reação e da taxa de reação) a 482 °F (250 °C) de 1000 W/mL ou mais.</li> </ul>
	3	Materiais que por si mesmos são capazes de detonação ou decomposição explosiva ou reação explosiva mas que não necessitam de uma fonte de ignição ou que devem ser aquecidos sob contenção antes da ignição.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais que têm uma densidade de energia instantânea (produto do calor de reação e da taxa de reação) a 482 °F ou superior (250 °C) de acima de 100 W/mL e inferior a 1000 W/mL.</li> <li>• Materiais que são sensíveis a choques mecânicos ou térmicos a pressões e temperaturas elevadas.</li> </ul>
	2	Materiais que se sujeitam a mudanças químicas violentas a elevadas temperaturas e pressões.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais que têm uma densidade de energia instantânea ( produto do calor de reação e da taxa de reação) a 482 °F (250 °C) de <math>\geq 10</math> W/mL e <math>&lt; 100</math> W/mL ou mais</li> </ul>
	1	Materiais que normalmente são estáveis mas que se podem tornar instáveis com elevadas temperaturas e pressões.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais que têm uma densidade de energia instantânea (produto do calor de reação e da taxa de reação) a 482 °F (250 °C) de <math>\geq 0.01</math> W/mL e <math>&lt; 10</math> W/mL ou mais</li> </ul>
0	Materiais que são normalmente estáveis mesmo em condições de fogo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais que têm uma densidade de energia instantânea (produto do calor de reação e da taxa de reação) a 482 °F (250 °C) de <math>&lt; 0.01</math> W/mL.</li> <li>• Materiais que não apresentam uma exotérmica a temperaturas iguais ou inferiores a 932 °F quando testados por calorimetria diferencial de varrimento.</li> </ul>	

Tabela A. 4 – Descrição dos índices de risco especiais de acordo com a *National Fire Protection Association* [49].

	<b>Índice</b>	<b>Grau de Perigo</b>	<b>Critério</b>
	<b>3</b>	Materiais que reagem explosivamente com a água sem necessitarem de calor ou condições de contenção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Material cujo calor de mistura é <math>\geq 600</math> cal/g.</li> </ul>
	<b>2</b>	Materiais que reagem violentamente com a água, incluindo a capacidade de ferver a água ou de desenvolverem gases tóxicos ou inflamáveis a uma taxa suficiente para criar perigo em condições de emergência.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Material cujo calor de mistura é <math>\geq 100</math> cal/g e <math>&lt; 600</math> cal/g.</li> </ul>
	<b>1</b>	Materiais que reagem com a água mas não de forma violenta. É usado de forma comum em sólidos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Materiais cujo calor de mistura é <math>\geq 30</math> cal/g e <math>&lt; 100</math> cal/g.</li> </ul>

No caso específico do metanol, este é um líquido incolor e inflamável com um forte odor a álcool. A inalação de vapores deste composto pode provocar irritação do sistema respiratório e depressão no sistema nervoso central (provocando sintomas tais como dores de cabeça, sonolência e confusão). Em contacto direto com a pele e os olhos pode provocar uma irritação moderada.

No que diz respeito à sua inflamabilidade este é classificado como um líquido inflamável de classe IB, pois apresenta um ponto de inflamabilidade de 11°C e um ponto de ebulição de 64.6°C, como já foi verificado na secção 4.3.4 da presente dissertação [72-74].

Este tipo de líquidos inflamáveis, com um ponto de inflamabilidade abaixo da temperatura ambiente, representam um perigo, pois produzirão sempre um vapor inflamável. Tornam-se necessárias condições de armazenagem adequadas, e equipamentos de combate ao fogo apropriados e localizados nas proximidades [51].

Quanto à sua reatividade, o metanol é um composto estável em condições normais e de armazenagem, e é completamente miscível com a água.

Verificadas estas considerações, a NFPA classifica o metanol com um grau 1 para a saúde, 3 para a inflamabilidade e de 0 para a reatividade [72-74]. O sistema de marcação de perigo desta mesma organização para este composto é apresentado na Figura B.2.

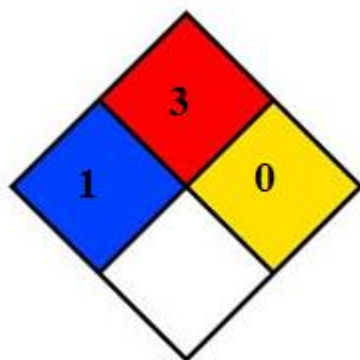


Figura A. 2 – Diamante de fogo para o metanol [Adaptado [48,49]].

## Anexo B: Tabelas de Fatores e Procedimentos para o Cálculo do Índice de Explosão e Fogo

Este anexo refere-se à explicação de cada termo utilizado no cálculo do índice de explosão e fogo e respetiva sequência de cálculo. Na Tabela B.1 e B.2 encontram-se os itens relativos aos perigos gerais do processo e perigos específicos do processo, respetivamente. Seguindo-se a explicação de cada item [44].

Tabela B. 1 – Ítems e respetivas gamas utilizadas para o cálculo do fator de perigos gerais do processo [44].

Perigos Gerais do Processo	Gama do Fator
Fator Base	1.00
A. Reações químicas exotérmicas	0.30-1.25
B. Processos Endotérmicos	0.20-0.40
C. Transferência e tratamento de materiais	0.25-1.05
D. Unidades de processo interiores ou fechadas	0.25-0.90
E. Acesso	0.20-0.35
F. Drenagem e controlo de fugas	0.25-0.50

### A. Reações químicas exotérmicas

Este critério é apenas utilizado se a unidade de processamento em questão corresponder a um reator com uma reação química a decorrer.

Neste critério, as reações químicas exotérmicas podem ser subdivididas em quatro classes: Reações exotérmicas leves, moderadas, críticas e particularmente sensíveis.

As reações exotérmicas leves requerem um **fator de penalização de 0.3**, sendo exemplos deste tipo de reações as seguintes:

- Reações de Hidrogenação;
- Reações de Hidrólise;
- Reações de Isomerização;
- Reações de Sulfonação;
- Reações de Neutralização;

As reações exotérmicas moderadas requerem um **fator de penalização de 0.5**, sendo exemplos deste tipo de reações as seguintes:

- Reações de Alquilação;
- Reações de Esterificação;
- Reações de Adição (quando é utilizado um ácido fortemente reativo, o **fator de penalização aumenta para 0.75**);
- Reação de Oxidação (quando são utilizados oxidantes severos como clorados, ácido nítrico, ácido hipoclorito e sais, o **fator de penalização aumenta para 1.00**);
- Reações de Polimerização;
- Reações de Condensação;

As reações exotérmicas críticas requerem um **fator de penalização de 1.00**. Esta é a classe de reações que podem levar a uma explosão ou fogo, em caso de descontrolo. Nesta classe inserem-se as reações de halogenação.

Por último, as reações exotérmicas particularmente sensíveis, estas requerem um **fator de penalização de 1.25**, sendo exemplo deste tipo as reações de Nitração.

### **B. Processos Endotérmicos**

Qualquer processo endotérmico aplicado a um reator tem um **fator de penalização de 0.20**. Esta penalização aplica-se apenas a reatores. Quando a energia que entra no processo endotérmico é providenciado pela combustão de sólidos, líquidos ou gases combustíveis, o **fator de penalização aumenta para 0.40**. Neste caso estão incluídos os seguintes casos:

- Calcinação – que geralmente requerem um **fator de penalização de 0.40**.
- Eletrólise – que geralmente requerem um **fator de penalização de 0.20**.
- Pirólise e Craque – que geralmente requerem um **fator de penalização de 0.20**.

### **C. Transferência e manipulação de materiais**

Este item é avaliado no que se refere ao potencial de fogo envolvendo as unidades de processo pertinentes durante a manipulação, transferência e armazenagem de materiais.

- Qualquer operação de carga ou descarga que envolvem inflamáveis de classe I ou materiais do tipo gases de petróleo liquefeitos (LPG, *Liquefied Petroleum Gas*) onde são conectadas e desconectadas linhas de transferência recebem um **fator de penalização de 0.50**.

- Situações onde é introduzido ar durante a adição manual de reagentes em centrífugas, reatores descontínuos ou misturadores e pode existir um risco de inflamabilidade ou reatividade, é aplicado um **fator de penalização de 0.5**.
- Para armazéns ou áreas de armazenagem onde existem riscos de incêndios de materiais, são consideradas várias gamas de fatores.
  - a) Para líquidos ou gases com um índice de inflamabilidade de 3 ou 4, aplica-se um **fator de penalização de 0.85**;
  - b) No caso de combustíveis sólidos com um índice de inflamabilidade de 3 considera-se um **fator de penalização de 0.65**.
  - c) Um **fator de penalização de 0.4** é aplicado para combustíveis sólidos com um índice de inflamabilidade de 2.
  - d) No caso de líquidos combustíveis, este recebe um **fator de penalização de 0.25**.

Se em alguma destas situações a armazenagem é feita em suportes sem prateleiras de aspersão é adicionado um **fator de penalização de 0.20**.

**Os tanques normais de armazenagem não se encontram inseridos nesta categoria.**

#### **D. Unidades de Processos interiores ou fechadas**

Uma área fechada é identificada como qualquer área coberta, com três ou mais lados ou uma área delimitada por uma estrutura sem telhado, com paredes em todos os lados.

A ventilação mecânica, mesmo adequadamente concebida não é tão eficaz como a construção aberta, mas se um sistema ou ventilação mecânica é concebido de tal maneira que todos os materiais inflamáveis são recolhidos e dispersos, os fatores podem ser reduzidos. As categorias dos fatores são as seguintes:

- Quando os filtros de pó ou coletores estão localizados dentro de uma área fechada, é aplicado um **fator de penalização de 0.5**.
- Qualquer processo que manipula líquidos inflamáveis a temperaturas acima dos seus pontos de inflamabilidade numa área fechada, é atribuído um **fator de penalização de 0.30**. Para quantidades de líquidos em excesso de 10M lb (1000 galões), é aplicado um **fator de penalização de 0.45**.
- Qualquer processo em que gás de petróleo liquefeito (LPG) ou líquidos inflamáveis são manipulados a temperaturas acima dos seus pontos de ebulição numa área fechada é atribuído um **fator de penalização de 0.60**. Para quantidades de líquido em excesso de 10000 lb, é aplicado um **fator de penalização de 0.90**.
- No caso de existir uma ventilação mecânica apropriada, os fatores listados no primeiro e terceiro ponto podem ser **reduzidos para metade**.

#### **E. Acesso**

Os equipamentos de emergência devem ter acesso imediato à área da unidade de processo pertinente. O acesso a partir de pelo menos dois lados é considerado o requisito mínimo. Deve ser

considerada uma penalização forte para as principais unidades de processo localizadas em áreas fechadas. Pelo menos uma das abordagens de acesso deve ser uma estrada. Um extintor que permaneça acessível e operacional facilmente durante um fogo pode ser considerado um segundo acesso.

Todas as áreas de processo com mais de 10,000 ft<sup>2</sup> (925 m<sup>2</sup>), não tendo um acesso adequado recebem um **fator de penalização de 0.35**, assim como todos os armazéns com mais de 25,000 ft<sup>2</sup> (2,312 m<sup>2</sup>).

Para áreas inferiores às referidas acima, deve ser feita uma avaliação da necessidade de acesso. Essas áreas podem ser penalizadas com um **fator de penalização de 0.20** caso seja entendido que existe um potencial de incêndio devido à falta de acesso.

#### **F. Drenagem e controle de vazamentos**

Esta secção identifica penalizações que envolvem condições de projetos que poderiam causar grandes derrames de líquidos inflamáveis ou combustíveis que estão ao redor ou perto de equipamentos de processo. A má construção de drenagens tem sido um fator que contribui para um número largo de perdas envolvendo líquidos.

Contudo, estas penalizações são apenas aplicadas quando os materiais nas unidades de processamento têm um **ponto de inflamabilidade inferior a 140°F (60°C)**, ou se o **material está acima do seu ponto de inflamabilidade**. A seleção dessas penalizações envolve:

- Diques que são projetados para evitar um vazamento para outras áreas, mas expõem todo o equipamento dentro do dique, adquirem um **fator de penalização de 0.50**.
- Uma área plana em torno da unidade de processo que pode permitir a propagação da contaminação, expondo grandes áreas para o fogo, se este for iniciado. Para esta situação é atribuído um **fator de penalização de 0.50**.
- Um projeto de diques que envolve três lados de uma área e direciona a contaminação para uma bacia de captação não recebe **nenhuma penalização** se os seguintes critérios forem conhecidos:
  - A inclinação para a bacia de captação é no mínimo 1%.
  - A distância para os equipamentos da berma mais próxima da trincheira ou bacia é de pelo menos 50 ft (15m). A distância pode ser reduzida se uma parede de fogo for instalada.
  - A bacia de captação deve ter capacidade igual à capacidade de drenagem acima determinada.

Se os critérios acima forem parcialmente atendidos, um **fator de penalização de 0.25** pode ser aplicada.

Se uma bacia de captação expõe linhas de utilidades ou não atende aos requisitos da distância, uma **penalização de 0.5** deve ser aplicada.



Tabela B. 2 – Ítens e respectivas gamas utilizados para o cálculo dos fatores de perigo específicos do processo [44].

<b>Perigos específicos do Processo</b>	<b>Gama do Fator</b>
<b>Fator Base</b>	1.00
G. Materiais tóxicos	0.20-0.80
H. Pressão sub-atmosférica (<500 mmHg)	0.50
I. Operações perto ou dentro da gama de inflamabilidade	
I.1-Áreas de tanques de armazenagem de líquidos inflamáveis	0.50
I.2-Perturbações no processo ou falha da purga	0.30
I.3 -.Sempre na gama de inflamabilidade	0.80
J. Explosão de pó	0.25-2
K. Pressão de alívio	
L. Temperatura baixa	0.20-0.30
M. Quantidade de inflamáveis/ Material instável	
M.1 Líquidos ou gases no processo	
M.2. Líquidos ou gases armazenados	
M.3. Combustíveis sólidos na armazenagem, poeiras no processo	
N. Corrosão e erosão	0.10-0.75
O. Fugas- juntas e enchimento	0.10-1.50
P. Utilização de equipamento de fogo	
Q. Sistema de troca de calor com óleo quente	0.15-1.15
R. Equipamento rotativo	0.50

### G. Materiais tóxicos

Os materiais tóxicos podem complicar a resposta do pessoal de emergência, reduzindo assim a sua capacidade de investigação ou de mitigação dos danos durante o incidente. Como fator de penalização utiliza-se o **índice de risco relativamente à saúde multiplicado por 0.20**.

Os índices de risco para a saúde, são valores que variam de uma escala de 0 a 4, publicados pela Associação de Proteção de Fogo Nacional dos Estados Unidos (NFPA, National Fire Protection Association), fornecendo informações de risco mínimo ou máximo do sistema em causa, respetivamente [49].

Na Tabela B.3 encontra-se uma breve explicação sobre os diferentes graus atribuídos por esta associação, sendo este assunto mais detalhado já no **Anexo A**.

Tabela B. 3 – Breve descrição dos índices de perigo para a saúde segundo a NFPA [49].

Índice de perigo para a saúde	Grau de Severidade	Descrição
4	Severo	Em condições de emergência pode ser letal.
3	Sério	Em condições de emergência pode causar lesões graves ou permanentes, como por exemplo, corrosão de tecidos ou danos oculares irreversíveis.
2	Moderado	Sob condições de emergência pode causar incapacidade temporária ou lesões reversíveis tais como irritação da pele, olhos, etc..
1	Leve	Sob condições de emergência pode causar irritação da pele e dos olhos apenas durante a exposição.
0	Mínimo	Em caso de emergência não se insere em nenhum dos casos anteriores.

### H. Pressão sub-atmosférica

Esta secção aplica-se a uma condição de processo onde uma fuga no sistema pode ser perigosa. Um perigo pode resultar do contacto do ar com materiais sensíveis à humidade ou sensíveis ao oxigénio, ou a partir da formação de misturas inflamáveis com a entrada de ar. Esta penalização é aplicada apenas se a pressão absoluta for inferior a 500 mmHg. O fator de penalização é de 0.50.

É importante referir que caso esta penalização seja aplicada, estas não devem ser repetidas ou duplicadas nas seguintes secções: Operações perto ou dentro da gama de inflamabilidade e Pressão de alívio.

As unidades de processo que mais se inserem nesta categoria são as operações de *stripping*, compressores e operações de destilação.

#### **I. Operações perto ou dentro da gama de inflamabilidade**

Existem certas condições de funcionamento que podem causar a entrada de ar e arrastá-lo para o sistema. A introdução ou entrada de ar pode levar a uma mistura inflamável causando o perigo. Esta secção destina-se a cobrir as seguintes condições para líquidos inflamáveis e combustíveis:

- Tanques de armazenagem de líquidos com um índice de inflamabilidade de 3 ou 4 (explicados no **Anexo A**), onde ocorre a admissão de ar para o tanque durante a saída de líquido ou súbito resfriamento do tanque. **A penalização estabelecida é de 0.5.**

Abertura de ventos ou gases não inertes que operam um sistema de alívio de pressão e vácuo requerem uma **penalização de 0.50.**

A Armazenagem de combustíveis líquidos a temperaturas acima do seu ponto de inflamabilidade sem uma atmosfera inerte deverá ter uma **penalização de 0.50.**

Se é utilizada uma atmosfera inerte, e a vedação do ar é assegurada, **nenhuma penalização é aplicada.**

- Equipamentos de processo ou tanques de armazenagem de processo que podem estar dentro ou perto da gama de inflamabilidade só em caso de falha do instrumento ou equipamento é necessária uma **penalização de 0.30.** Qualquer unidade de processo que depende da purga inerte para mantê-la fora da faixa de inflamabilidade exige uma penalização de 0.30. Esta penalização também se aplica a barcaças de produtos químicos com atmosfera inerte ou carros tanque. **Nenhuma penalização é aplicada aqui**, se esta já tiver sido aplicada na secção de pressão sub-atmosférica.
- Processos ou operações que estão por natureza, sempre dentro ou próximos da gama de inflamabilidade, ou porque não foram eleitos terem purga, têm uma **penalização de 0.80.**

#### **J. Explosão de pó**

A taxa máxima de aumento de pressão e a pressão máxima gerada por poeiras é muito influenciada pelo tamanho da partícula. Em geral, quanto mais fino o grão ou pó, maior o perigo devido à rápida taxa de aumento de pressão e às pressões máximas atingidas. As penalizações identificadas nesta secção aplicam-se a qualquer unidade de processo que envolva operações de movimento de poeiras, tais como: mistura, trituração, etc.

Todas as poeiras têm uma faixa de tamanho de partícula. Para a determinação da **penalização, utiliza-se 10% do seu tamanho**, pois isto significa que 90% da partícula é pó grosso e apenas 10% é mais fino. Este critério deve ser sempre aplicado, exceto quando testes de explosão de poeiras são realizados e o resultado comprova que não existe risco de explosão. As penalizações adequadas encontram-se na Tabela B.4.

<b>Tamanho da partícula (micróns)</b>	<b>Tamanho na malha de <u>Tyler</u></b>	<b>Penalização (Usar 50% do valor se estivermos perante um gás inerte)</b>
>175	60-80	0.25
150-175	80-100	0.50
100-150	100-150	0.75
75-100	150-200	1.25
<75	>200	2.00

Tabela B. 4 – Gamas de penalizações atribuídas de acordo como o tamanho das partículas [44].

### **K. Pressão de alívio**

Quando as pressões de operação estão acima da pressão atmosférica, a penalização é aplicada para as maiores taxas de libertação causadas pelo aumento da pressão no caso de um vazamento. A preocupação é a possibilidade de falha de algum componente na unidade de processo causando a libertação de materiais inflamáveis.

Uma vez que o potencial de derrames aumenta a pressões mais elevadas, o arranjo do equipamento e a sua manutenção torna-se mais crítica com o aumento da pressão de operação.

Para determinar a penalização apropriada, utiliza-se a equação (B.1) e utiliza-se a pressão de operação para determinar o valor da penalização inicial. Esta equação é apenas aplicada para pressões entre 0 e 1000 psig (0 a 6,895 kPa manométrica).

$$Y = \frac{2.7461X}{1000} - 3.5740 \left( \frac{X}{1000} \right)^2 + 1.7096 \left( \frac{X}{1000} \right)^3 \quad (B.1)$$

Onde o X corresponde ao valor da pressão em questão, e Y ao valor da penalização atribuída.

No caso de pressões de 1000 a 10,000 psig (6,895 a 68,950 kPa manométrica) a penalização é atribuída a partir da Tabela B.5.

Tabela B. 5 – Penalizações atribuídas a valores de alta pressão para líquidos inflamáveis e combustíveis [44].

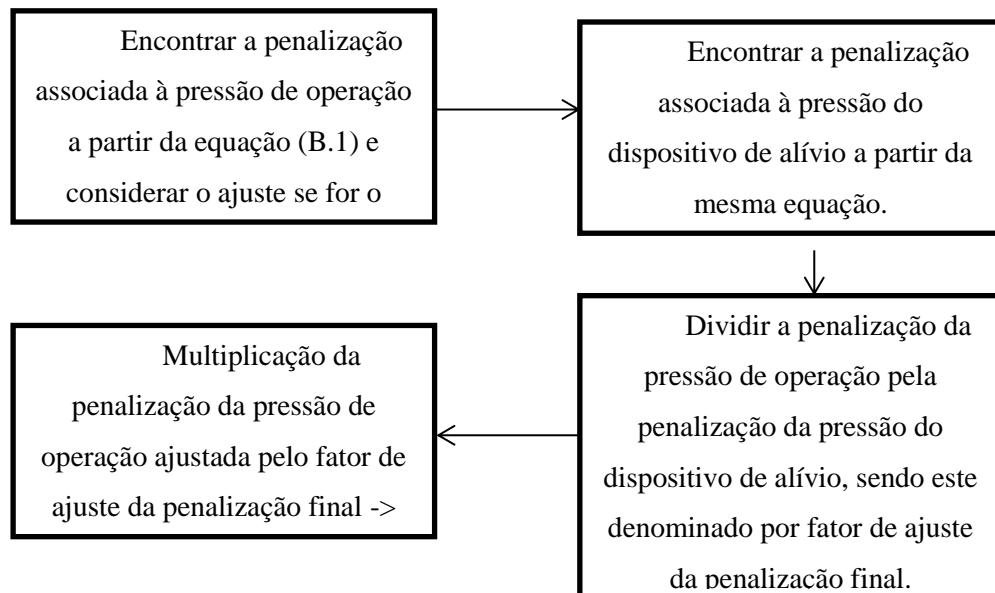
Pressão (Psig)	Pressão (kPa manométrica)	Penalização
1000	6895	0.86
1500	10343	0.92
2000	13790	0.96
2500	17238	0.98
3000 a 10000	20685 a 68950	1.00
>10000	>68950	1.50

No entanto, a equação (B.1) pode ser utilizada diretamente para determinar as penalizações de líquidos inflamáveis e combustíveis com um ponto de inflamabilidade abaixo dos 140°F (60°C). Para outros materiais, a penalização atribuída pela mesma equação deve ser ajustada da seguinte forma:

- Para materiais altamente viscosos tais como alcatrão, betumes, óleos lubrificantes pesados e asfaltos, **a penalização é multiplicada por 0.70.**
- Para gases comprimidos utilizados isoladamente ou líquidos inflamáveis pressurizados com qualquer gás acima dos 15 psig (103 kPa manométrico), **multiplica-se a penalização por 1.2.**
- Para gases inflamáveis liquefeitos (incluindo todos os outros materiais inflamáveis armazenados acima do seu ponto de ebulição), **a penalização é multiplicada por 1.3.**

No caso de operações de extrusão e moldagem, **não existem penalizações.**

Para determinar a penalização final associada a este critério devem ser seguidos os seguintes passos:



#### **L. Temperatura baixa**

Esta secção prevê a possibilidade de fragilidade do aço de carbono ou outros materiais que podem ser expostos a temperaturas iguais ou abaixo da sua temperatura de transição dúctil/frágil.

Em ligas de carbono e aços de baixa liga, a temperatura de transição dúctil-frágil é altamente dependente da composição do aço e como foi processada. O método mais usual para determinar a temperatura de transição é o teste de impacto de *Charpy*.

**Nenhuma penalização** deve ser usada se o material é adequado para temperatura de funcionamento mais baixa possível. Não há penalizações atribuídas se qualquer um dos seguintes critérios for atendido:

- Uma avaliação cuidadosa foi feita e não existe possibilidade de temperaturas abaixo da temperatura de transição devido a condições normais e anormais das condições de operação, ou
- O equipamento é projetado, construído e operado de acordo com um código de projeto que aborda o potencial de fratura frágil,
- A temperatura mínima do metal é menor ou igual a 0°F (-18°C) e maior do que -20°F (-6.7°C) e a espessura do metal é menor do que 0.5 in (13 mm) se as regras de código foram utilizadas.

Alternativamente, as penalizações seguintes são aplicadas se um critério baixo não é conhecido:

- Para processos que utilizam uma construção em aço de carbono e operam abaixo da temperatura mínima para o qual foi projetado, se a temperatura mínima do projeto é desconhecida, a **penalização é de 0.30**.
- Para outros materiais que não sejam carbono onde a temperatura de operação é igual ou abaixo da temperatura de transição, utilizar a **penalização é de 0.20**.

#### **M. Quantidade de material inflamável/Instável**

Nesta secção existem três categorias, baseadas no material que foi selecionado como Fator Material (MF). Aplica-se a penalização a uma quantidade de material que possa ser derramado e criar um risco de incêndio, ou que possa, em exposição ao fogo, criar um evento químico reativo. A penalização destina-se a qualquer operação de processo, incluindo bombagem em

tanques, e é válido para os seguintes materiais quando são selecionados como fatores materiais (MF):

- Líquidos inflamáveis e combustíveis líquidos com um ponto de inflamabilidade abaixo dos 140°F (60 °C).
- Gases inflamáveis;
- Gases inflamáveis liquefeitos;
- Líquidos combustíveis com um ponto de inflamabilidade acima de 140°F (60°C) quando a temperatura de processamento está acima do ponto de inflamabilidade do material;
- Materiais reativos, independentemente da sua reatividade (índice de reatividade de 2,3 ou 4);

Nesta secção de penalização, a primeira tarefa é determinar a quantidade em libras do material do processo.

### **M.1 Líquidos ou gases no Processo**

A penalização baseia-se na quantidade de combustível que pode ser libertado para o fogo na unidade de processo ou de uma linha conectada dentro de 10 minutos. O bom senso deve ser utilizado para julgar a quantidade de material a ser libertada. A experiência tem mostrado que esta quantidade pode ser razoavelmente estimada tomando o maior valor da quantidade de material da unidade de processo ou a quantidade de material na unidade de conexão maior.

Qualquer unidade conectada que pode ser isolada por válvulas de fecho operadas por uma localização remota em tempos de emergência é removida da consideração.

De forma a estabilizar o valor para ser aplicado na Figura B.1, multiplica-se a quantidade apropriada de matérias inflamável ou instável pelo calor de combustão do material (Hc, BTU/lb) e obtém-se o BTU x10<sup>9</sup> total

A penalização pode ser determinada a partir de um gráfico do tipo apresentado na Figura B.1. Sendo a sua equação representada por:

$$\log Y = 0.17119 + 0.42988 \times \log X - 0.37244 \times (\log X)^2 + 0.17712 \times (\log X)^3 - 0.029984 \times (\log X)^4 \quad (\text{B.2})$$

## Líquidos ou gases no processo

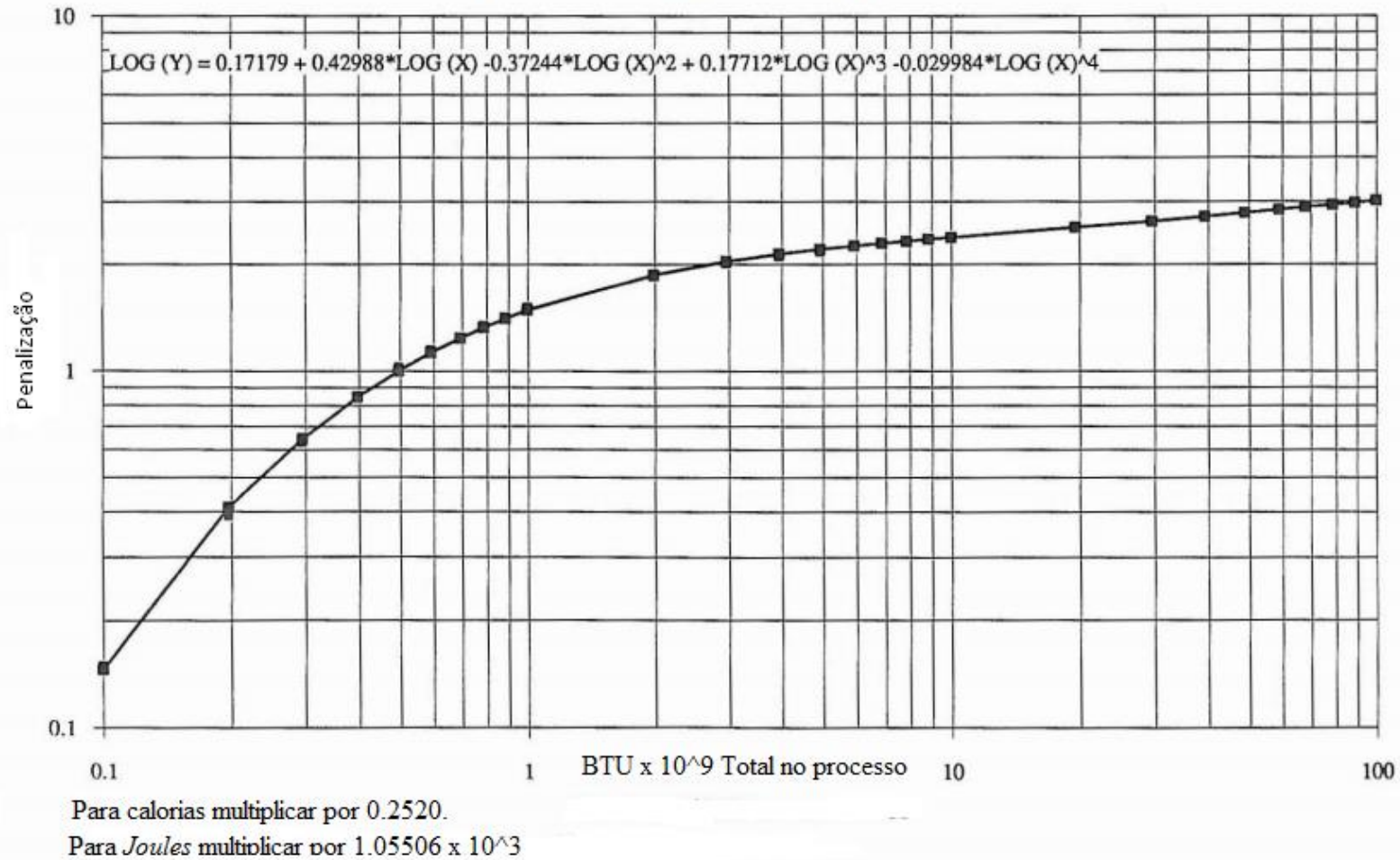


Figura B. 1 – Representação gráfica das penalizações em função do conteúdo de energia da Unidade do Processo para líquidos ou gases inseridos no processo [Adaptado [44]].



### **M.2 Líquidos ou gases na armazenagem (Fora da área de processo)**

Líquidos inflamáveis e combustíveis, gases, ou gases liquefeitos na armazenagem fora da área do processo têm uma penalização menor do que aqueles que se encontra dentro do processo. Isto porque o envolvimento no processo contribui para a probabilidade de um incidente. Nesta secção estão incluídos os materiais armazenados em tanques, depósitos de petróleo e materiais em contentores ou contentores portáteis.

A penalização do material é determinada pela figura com a energia da unidade do processo (BTU x  $10^9$  total) em qualquer tanque de armazenagem único. No caso de contentores portáteis, utiliza-se a quantidade total do material em todos os contentores armazenados.

Quando dois ou mais tanques estão localizados no mesmo dique, que não encaminha a drenagem para uma bacia de captação de tamanho adequado, utiliza-se o valor total de BTU de todos os tanques dentro do dique para obter a penalização a partir da curva da Figura B.2.

No caso de materiais instáveis, a penalização destes materiais deve ser avaliada a partir da curva A da Figura B.2. No caso de mais que uma substância estar a ser avaliada, utiliza-se o valor total do BTU total, e encontra-se a penalização como sendo a interseção da maior curva indicada por uma avaliação individual de cada componente.

### **M.3 Combustíveis sólidos ou poeiras no processo**

Esta categoria abrange os requisitos de penalização para diversas quantidades de sólidos armazenados e para poeiras encontradas numa unidade de processo quando o sólido ou pó envolvido é o material base para o Fator Material. As propriedades utilizadas nesta avaliação de penalizações são a densidade do material, a sua facilidade de ignição e a sua capacidade de sustentar a chama.

A partir do peso total em libras do sólido armazenado ou do pó contido dentro da unidade de processo, a penalização é determinada a partir da Figura B.3, onde é utilizada a densidade do fluido do material.

## Líquidos ou gases na armazenagem

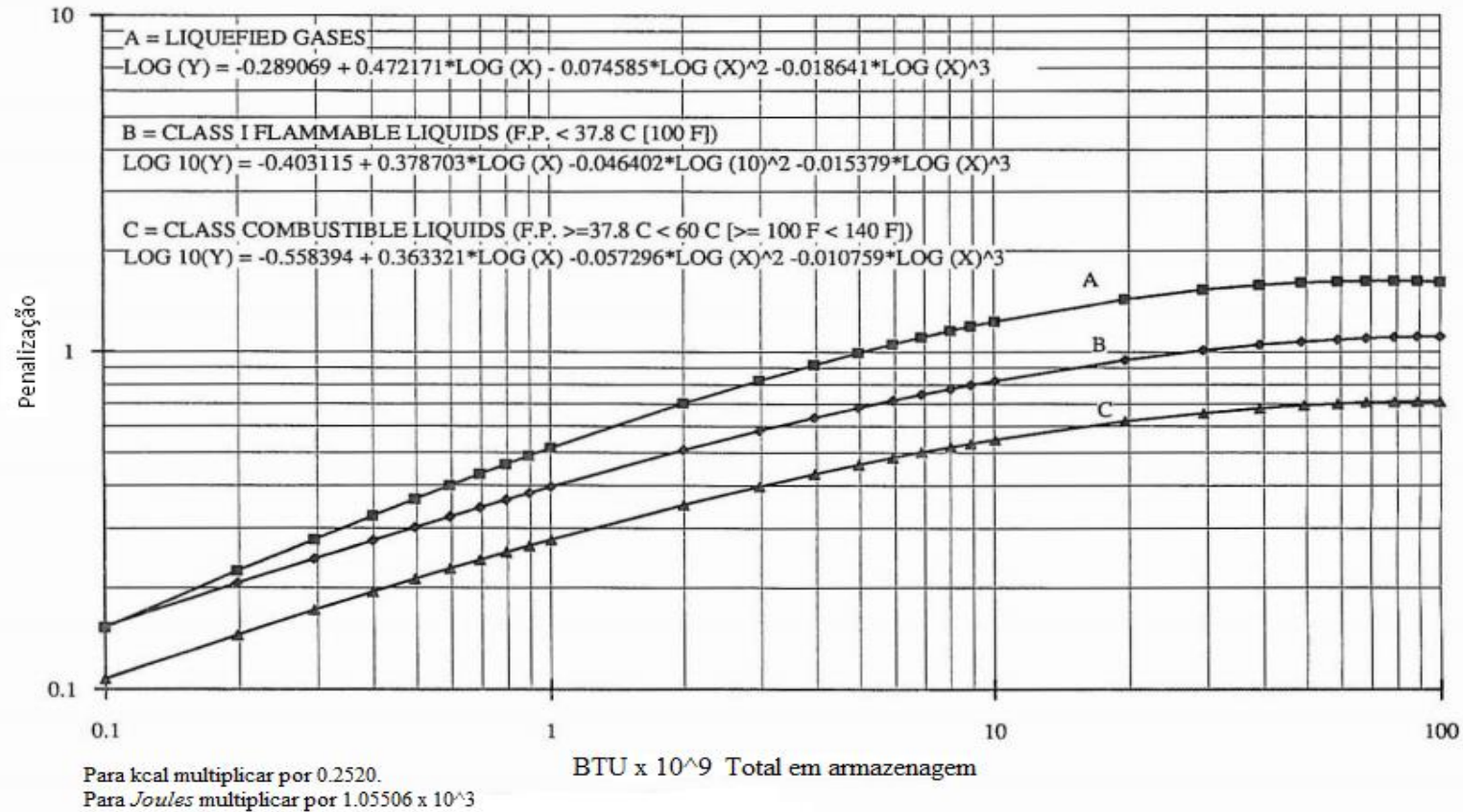
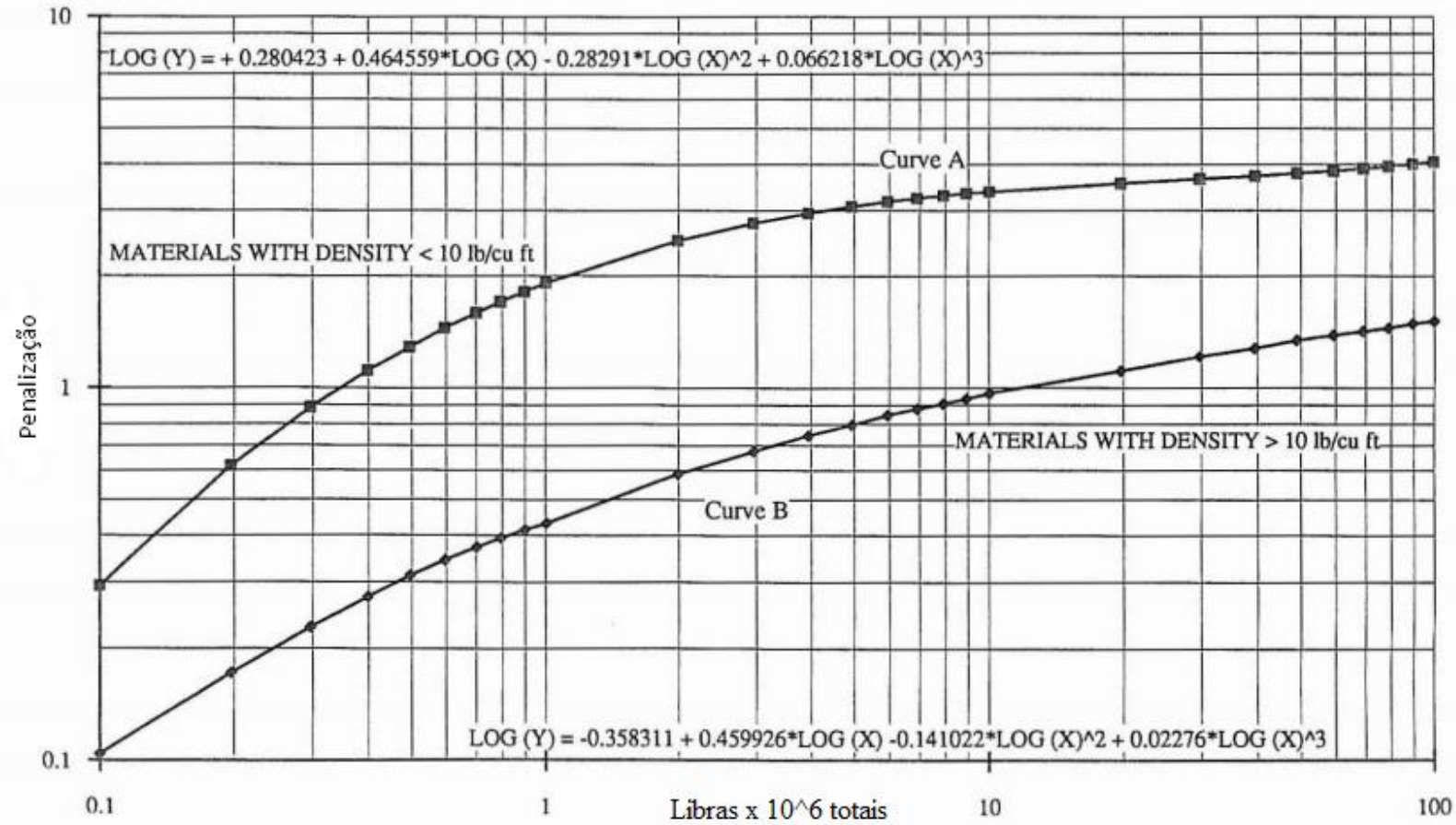


Figura B. 2 – Representação gráfica das penalizações em função do conteúdo de energia da Unidade do Processo para líquidos ou gases em armazenagem [Adaptado [44]].

## Sólidos combustíveis na armazenagem/ Poeiras no processo



Para kg x 10<sup>6</sup> multiplicar por 0.45359.

Figura B. 3 – Representação gráfica das penalizações em função do peso total em libras do combustível sólido ou poeira armazenado no processo [Adaptado [44]].

## **N. Corrosão e Erosão**

Apesar de um bom projeto fazer previsões para a corrosão e erosão, estes ainda podem ocorrer em determinados processos. A taxa de corrosão é dada pela soma das taxas de corrosão externa e interna. Os possíveis efeitos de pequenas impurezas no processo podem agravar a corrosão interna, e a corrosão externa pode ser devido a decomposição química da tinta.

As seguintes penalizações aplicam-se:

- Para taxas de corrosão menores que 0.0127 mm/ano e com um risco de erosão local, a **penalização é de 0.10**.
- Para uma taxa de corrosão maior que 0.0127 mm/ano e menor que 0.0254 mm/ano, a **penalização é de 0.50**.
- Se existir um risco de desenvolvimento de craque devido à tensão-corrosão, é aplicada uma **penalização de 0.75**. Isto é comum em áreas de processo expostas a vapores de cloro por longos períodos de tempo.
- Quando um revestimento é necessário para prevenir a corrosão, uma **penalização é de 0.20**. Contudo, se o revestimento é simplesmente para proteger o produto de desenvolver cor, **nenhuma penalização** é aplicada.

## **O. Fugas – Juntas e enchimento**

As Juntas, vedação das juntas, etc., podem ser fontes de vazamentos de materiais inflamáveis ou combustíveis, particularmente quando ocorrem variações de pressão e temperatura. A penalização deve ser selecionada de acordo com o desenho da unidade de processo em estudo e o material que está a ser utilizado no processo. As penalizações seguintes devem ser aplicadas:

- Quando a bomba e as vedações das juntas apresentam uma fuga de natureza menor, a **penalização é de 0.10**.
- Para processos conhecidos de darem problemas regulares em bombas, compressores, flanges, a **penalização é de 0.30**.
- Processos em que ocorre um ciclo térmico e de pressão, a **penalização é de 0.30**.
- Se o material na unidade de processamento está a penetrar na natureza, ou é uma pasta abrasiva, que pode causar problemas intermitentes com a vedação e se a unidade do processo utiliza vedação de eixos rotativos ou enchimento, a **penalização é de 0.40**.
- Para qualquer processo que contém juntas de expansão, a **penalização é de 1.50**.

## **P. Utilização de Equipamento de fogo**

A presença de equipamentos de fogo (permutadores, fornalhas, reatores, incineradores, caldeiras, geradores de vapor, etc.) num processo pode levar à ignição quando líquidos inflamáveis, vapores pós combustíveis são derramados.

A penalização é aplicada por um de dois caminhos:

- Primeiro: Para o equipamento de fogo em si quando está na unidade de processo para o cálculo do F&EI.
- Segundo: Para as várias unidades de processamento na periferia do equipamento de fogo. A distância em pés de um ponto provável de derrame na unidade do processo a ser avaliada para a entrada de ar no equipamento de incêndio é a distância referenciada na Figura B.4.

No que diz respeito à curva A da Figura B.4, esta é utilizada para qualquer unidade de processo em que o material do MF pode ser libertado acima do seu ponto de inflamabilidade e quando é um pó combustível. Para a curva B da Figura B.4, esta destina-se a qualquer unidade de processo em que o material do MF pode ser libertado acima do seu ponto de ebulição.

Se o equipamento de fogo (do lado do processo) for a unidade de processamento a ser avaliada, a distância da possível fonte de fuga é zero. Se o equipamento está a aquecer materiais inflamáveis ou combustíveis, a **penalização é 1.00**, mesmo que o material não esteja a ser aquecido a temperaturas acima do seu ponto de inflamabilidade. No entanto, qualquer outra situação abrangida por esta secção envolvendo um material processado abaixo do seu ponto de inflamabilidade, **não lhe é atribuída penalização**.

Se uma parte do equipamento de combustível está localizado dentro da zona de processo e existe uma possibilidade de o material na unidade de processo selecionado como MF possa ser libertado acima do seu ponto de inflamabilidade, uma pequena **penalização de 0.10** deve ser atribuída, independentemente da distância envolvida.

## **Q. Sistema de troca de calor de óleo quente**

Quando fluidos de óleo quente são utilizados acima dos seus pontos de ebulição ou de pontos de inflamabilidade, estes representam um perigo adicional em qualquer unidade de processo que os utiliza. As penalizações nesta secção são baseadas na quantidade e na temperatura do fluido do permutador de calor utilizado na unidade a ser avaliada.

**Nenhuma penalização** é atribuída se o óleo quente não for combustível, e se o fluido combustível estiver sempre abaixo do seu ponto de inflamabilidade.

## Penalizações para Equipamentos de Fogo

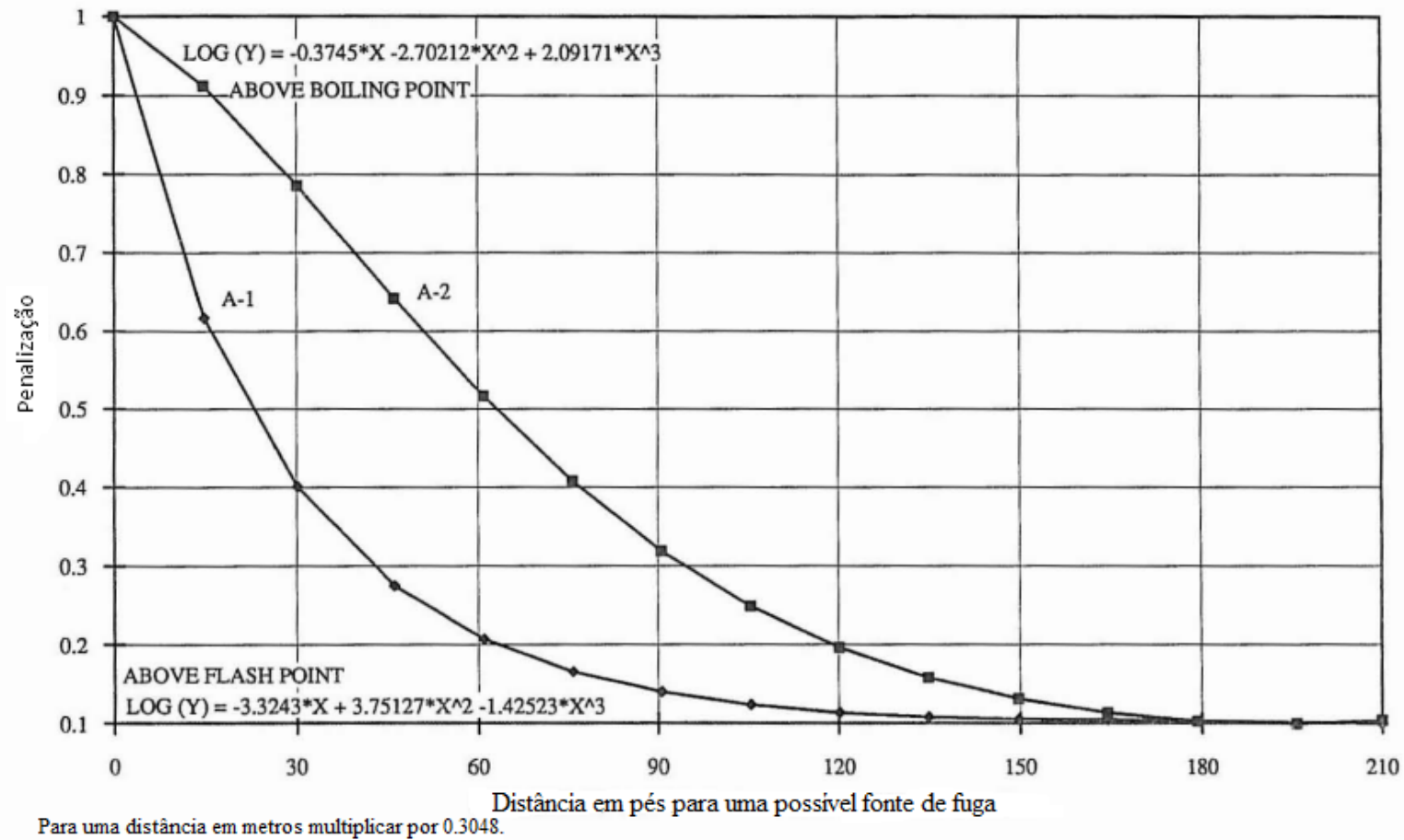


Figura B. 4 – Representação gráfica das penalizações em função da distância da possível fonte de derrame [Adaptado [44]].

A quantidade a ser utilizada com a Tabela B.6 para determinar a penalização é tomada como sendo a menor de:

- Um derrame de 15 minutos, causado por uma rutura na linha de manutenção da unidade de processamento;
- O inventário de óleo quente no sistema de óleo quente ativo circulante;

A porção do sistema de troca de calor de óleo quente, que podem ser classificados como armazenagem não é utilizada na determinação da capacidade ativa a menos que esteja ligado a maior parte do tempo para a unidade do processo.

Recomenda-se que o F&EI para o sistema de circulação de óleo inclua o tanque ativo, as bombas de distribuição e a tubagem de retorno. Essas determinações têm historicamente levado a grandes valores de F&EI. Se o sistema de troca de óleo quente em si é a unidade de processamento que está a ser avaliada, **nenhuma penalização** é atribuída nesta secção.

Tabela B. 6 – Penalizações atribuídas para sistemas de troca de calor de óleo quente [44].

Penalizações para sistemas de troca de calor de óleo quente		
Quantidade (m <sup>3</sup> )	Penalização acima do ponto de inflamabilidade	Penalização igual ou acima do ponto de ebulição
<18.9	0.15	0.25
18.9 a 37.9	0.30	0.45
37.9 a 94.6	0.50	0.75
>94.6	0.75	1.15

### **R. Equipamento rotativo**

Nesta secção é reconhecida a exposição ao risco de unidades de processo que incorporam grandes partes de equipamentos rotativos. Embora não tenham sido desenvolvidas fórmulas para avaliar todos os tipos e tamanhos de equipamentos rotativos, evidências estatísticas indicam que as bombas e compressores para além de um determinado tamanho são passíveis de contribuir para as perdas resultantes de um incidente.

Uma **penalização de 0.50** é aplicada a unidades de processo que são ou utilizam:

- Um compressor em excesso de 600 hp (447 kW);
- Uma bomba em excesso de 75 hp (56 kW);

- Agitadores e bombas de circulação em que a falha poderia criar um processo exotérmico devido à falta de arrefecimento ou devido à interrupção da circulação do líquido de arrefecimento ou devido à interrupção e retoma da mistura;
- Outros grandes equipamentos rotativos de alta velocidade com uma história significativa de perda, como por exemplo centrifugadoras.



## Anexo C: Cálculo dos Índices de Explosão e Fogo e de Exposição Química para o caso de estudo

O referido anexo diz respeito aos cálculos dos índices de explosão e fogo e de exposição química necessários para a avaliação da válvula selecionada para avaliação, tomando como caso o sistema de remoção de metanol descrito no capítulo 4.3.

### C1. Cálculo do Índice de Explosão e Fogo;

#### C.1.1 - Determinação do Fator Material (MF):

O metanol é armazenado no tanque na sua forma líquida. O seu ponto de inflamabilidade e de ebulição são de 11.0 e 64.6°C, respectivamente. No que toca aos índices de risco para a saúde, inflamabilidade e reatividade publicados pela Associação de Proteção de Fogo Nacional dos Estados Unidos (NFPA), estes são de 1, 3 e 0, respetivamente. Após a verificação destas propriedades, o fator material para o metanol pode ser determinado a partir da Tabela C.1.

Tabela C. 1 – Determinação do Fator Material para o caso do Metanol [44].

Líquidos e gases inflamáveis ou combustíveis	Índice de Inflamabilidade	Índice de reatividade				
		0	1	2	3	4
Não Combustíveis	0	1	14	24	29	40
Ponto de Inflamabilidade (P.I.) > 200°F (>93.3°C)	1	4	14	24	29	40
100°F (37.8°C) < P.I. ≤ 200°F (93.3°C)	2	10	14	24	29	40
73°F(22.8°C) ≤ P.I. < 100°F (37.8°C) ou P.I. < 73°F (<22.8 °C) e Ponto de Ebulição ( P.E.) ≥ 100°F (≥ 37.8°C)	3	16	16	24	29	40
P.I. < 73°F (<22.8°C) e P.E. < 100°F (< 37.8°C)	4	21	21	24	29	40

#### C.1.2 - Determinação dos Fatores Gerais do Processo

- Reações químicas exotérmicas;

Este fator não é aplicável, visto que não estamos perante um reator.

- Processos Endotérmicos

Este fator não é aplicável, visto que não estamos perante um reator.

- Transferência e tratamento de materiais

Este fator não é aplicável, visto que não se aplica a tanques normais de armazenagem.

- Unidades de processo interiores ou fechadas

Este fator não é aplicável, visto que não estamos perante uma unidade fechada. O tanque em questão encontra-se acima do solo, sem que contenha qualquer tipo de parede protetora (ver Figura C.1).

- Acesso;

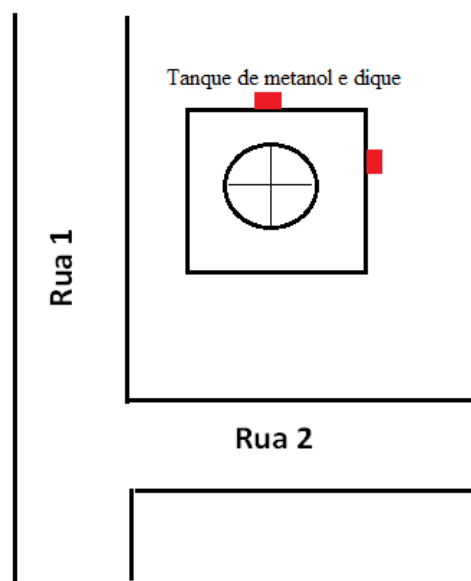


Figura C. 1 – Representação gráfica da acessibilidade do tanque de metanol em caso de incêndio.

Como podemos verificar na Figura C.1, o tanque de metanol encontra-se acessível em caso de fogo. Este apresenta acesso por dois lados, Rua 1 e 2, e para além disso apresenta dois extintores (retângulos a vermelho na Figura C.1) que poderão ser utilizados caso seja necessário. Sendo assim, este não apresenta penalização nesta secção.

- Drenagem e controlo de fugas

Esta secção não sofre nenhuma penalização porque o tanque contém uma bacia de retenção que não sustém o líquido após a sua drenagem do tanque. Após a sustentação do líquido para a bacia de retenção este é enviado para uma bacia de captação.

**No final o valor dos fatores gerais do processo foi de 1.**

### C.1.3. Determinação dos fatores específicos do processo

- Materiais tóxicos;

Como já foi referido para a determinação do fator material, o metanol apresenta um índice de risco para a saúde de 1.

Nesta secção, utiliza-se como penalização 20% do valor do referido índice. Sendo assim, nesta secção, o metanol apresenta uma **penalização de 0.20**.

- Pressão sub-atmosférica (< 500 mmHg)

Este fator não é aplicável porque o tanque não trabalha sobre vácuo.

- Operações perto ou dentro da gama de inflamabilidade

Nesta secção nenhuma penalização é aplicada uma vez que o tanque acumula um líquido de índice de inflamabilidade de 3, mas utiliza um sistema de alívio de pressão e vácuo com uma atmosfera inerte.

- Explosão de pó

Este fator não é aplicável, visto que não temos presentes partículas sólidas.

- Pressão de alívio

Nesta secção é necessário o conhecimento da pressão relativa a que opera o tanque, assim como a pressão a que a válvula de alívio de pressão abre (*set pressure*) para proteger o tanque. O tanque opera a uma pressão relativa de 1.1 kPa, e a pressão de alívio é de 2.7 kPa, que correspondem a 0.160 psig e 0.392 psig, respetivamente.

Para determinar a penalização apropriada, utiliza-se a Equação C.1 utilizando a pressão de operação para determinar o valor da penalização inicial.

$$Y = \frac{2.7461X}{1000} - 3.5740 \left( \frac{X}{1000} \right)^2 + 1.7096 \left( \frac{X}{1000} \right)^3 \quad (C.1)$$

Sendo assim, temos que:

$$Y = \frac{2.7461X}{1000} - 3.5740 \left( \frac{X}{1000} \right)^2 + 1.7096 \left( \frac{X}{1000} \right)^3$$

$$Y = \frac{2.7461 \times 0.160}{1000} - 3.5740 \left( \frac{0.160}{1000} \right)^2 + 1.7096 \left( \frac{0.160}{1000} \right)^3 = 4.39 \times 10^{-4}$$

Para determinar a penalização final associada a esta secção, é necessário calcular a penalização associada à pressão do dispositivo de alívio a partir da mesma equação, como se encontra a seguir descrito.

$$Y = \frac{2.7461 \times 0.392}{1000} - 3.5740 \left( \frac{0.392}{1000} \right)^2 + 1.7096 \left( \frac{0.392}{1000} \right)^3 = 10.8 \times 10^{-4}$$

De seguida divide-se a penalização da pressão de operação pela penalização da pressão do dispositivo de alívio, encontrando assim o fator de ajuste da penalização final. Por fim, multiplica-se o fator de ajuste pela penalização da pressão de operação obtendo assim a penalização final.

Penalização final = Penalização da pressão de operação  $\times$  fator de ajuste

$$\text{Fator de ajuste} = \frac{\text{Penalização da pressão de operação}}{\text{Penalização da pressão de alívio}} = \frac{4.39 \times 10^{-4}}{10.8 \times 10^{-4}} = 0.406$$

$$\text{Penalização final} = 4.39 \times 10^{-4} \times 0.406 = 1.78 \times 10^{-4}$$

Como podemos verificar a penalização é quase nula, sendo assim é considerada zero.

- Temperatura baixa

Nenhuma penalização é aplicada nesta secção.

- Quantidade de inflamáveis/ Material instável

Nenhuma penalização é aplicada a esta secção.

- Corrosão e Erosão

Nesta secção não é aplicada nenhuma penalização uma vez que não são encontrados históricos sobre estes fenómenos na empresa para este equipamento.

- Fugas-juntas e enchimento

Nesta secção não é aplicada nenhuma penalização, uma vez que a empresa não apresenta histórico sobre este tipo de situações nesta unidade.

- Utilização de equipamento de fogo

Nenhuma penalização é aplicada nesta secção.

- Sistema de troca de calor com óleo quente

Nenhuma penalização é aplicada a esta secção

- Equipamento rotativo

Associado a este tanque temos duas bombas que fazem parte desta secção, no entanto, estas apresentam uma potência de 0.55 kW e de 0.73 kW respetivamente; uma vez que estas são inferiores a 56 kW nenhuma penalização é aplicada.

**No final o valor dos fatores especiais do processo foi de 1.40.**

Para o cálculo do valor do F&EI este é dado pela multiplicação do fator material pelo fator da unidade de processo. Este último é dado pela multiplicação do valor dos fatores gerais do processo pelos fatores especiais do processo. Sendo, assim, o fator da unidade do processo é de 1.40. Quanto ao cálculo do F&EI, este foi de **22.4**

$$.F\&EI = MF \times F3 = 16 \times 1.40 = \mathbf{22.4}$$

### C.2. Cálculo do Índice de Exposição Química;

O metanol é armazenado num tanque vertical cilíndrico com 3m de diâmetro e 3.7 m de altura, na sua forma líquida.

No presente caso, o Índice de Exposição Química será aplicado à tubagem da corrente de saída do tanque conforme apresentado na Figura C.2 a cinzento. Na Tabela C.2 encontra-se toda a informação necessária para o cálculo.

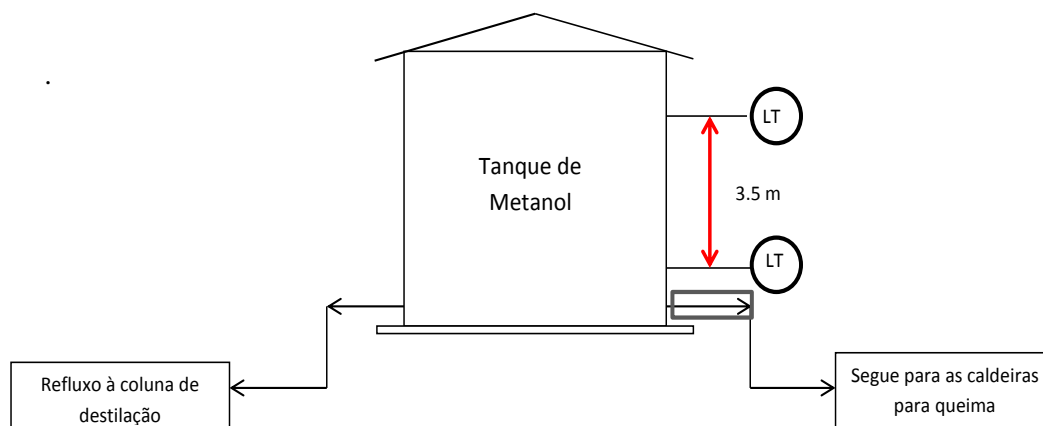


Figura C. 2 – Identificação da válvula do fundo do tanque de metanol onde vai ser aplicado o cálculo do CEI, assim como representação dos transmissores de nível da toma inferior e da toma superior.

Tabela C. 2 – Informação necessária para o cálculo do Índice de Exposição Química para o sistema de remoção de metanol

Pressão relativa de operação do tanque, $P_g$	1.1 kPa
Temperatura de operação do tanque, $T_s$	35°C
Ponto de ebulição normal do metanol, $T_B$	64.5°C
Altura do líquido no tanque, $\Delta h$	2.625 m
Pressão de vapor do metanol à temperatura de operação, $P_v$ [75]	27.98 kPa
Densidade do líquido à temperatura de operação, $\rho_1$ [76]	804.3 kg/m <sup>3</sup>
Massa molecular do metanol, $M_w$	32.04
Diâmetro da tubagem, $D$	38.1 mm (0.0381 m)

No caso da altura do líquido no tanque, como podemos verificar na tabela são referidos 2.625 m, este valor corresponde a 75% do valor da diferença entre os transmissores de nível da toma superior e inferior.

- ✓ Determinação da taxa de líquido que está a ser derramado;

$$L = 9.44 \times 10^{-7} D^2 \rho_1 \sqrt{\frac{1000 P_g}{\rho_1} + 9.8 \Delta h} \quad (C.2)$$

Substituindo os devidos parâmetros na equação:

$$L = 9.44 \times 10^{-7} (38.1^2) \times 804.3 \sqrt{\frac{1000 \times 1.1}{804.3} + 9.8 \times 2.625} = 5.74 \text{ kg/s}$$

- ✓ Determinação da quantidade total de líquido derramado;

$$W_T = 900 \times L = 900 \times 5.74 = 5166 \text{ kg}$$

- ✓ Cálculo da fração de vaporização por *flash*

Neste caso inicialmente tem que ser feita uma comparação da temperatura de operação do líquido, com a sua temperatura de ebulição.

O tanque opera a uma temperatura de 35°C, e a temperatura de ebulição do metanol é de 64.5 °C.

Uma vez que a temperatura de operação é menor que a temperatura de ebulição, considera-se que a fração de vaporização por *flash* é zero.

- ✓ Determinação do tamanho da poça;

$$A_p = 100 \frac{W_p}{\rho_1} = 100 \frac{5166}{804.3} = 642.3 \text{m}^2$$

Na equação apresentada  $W_p$  representa a massa de líquido que entrou na poça. Como foi determinado que nenhuma fração de líquido vaporizou, este valor é igual à massa total de líquido derramado ( $W_T \approx W_p$ ).

- ✓ Determinação da caudal mássico evaporada
- ✓ o da superfície da poça;

$$AQ_p = 9.0 \times 10^{-4} (A_p^{0.95}) \frac{MW P_v}{T + 273}$$

Substituindo devidamente pelos parâmetros na equação descrita temos que:

$$AQ_p = 9.0 \times 10^{-4} (642.3^{0.95}) \frac{32.04 \times 27.98}{35 + 273} = 1.218 \text{ kg/s}$$

Nesta secção foi necessário verificar se a temperatura de operação está acima ou abaixo da temperatura de ebulição do líquido para que seja determinada a temperatura característica da poça. Neste caso, como a temperatura de operação é inferior à temperatura de ebulição do metanol, a temperatura característica da poça corresponde à temperatura de operação, 35°C.

- ✓ Determinação da caudal mássico que se propagou no ar;

$$AQ = AQ_f + AQ_p$$

Uma vez que foi concluído atrás que não existe fração *flash*, a quantidade total propagada pelo ar é igual à quantidade que evaporou da poça, ou seja, 1.218 kg/s

- ✓ Determinação do índice de exposição química;

$$CEI = 655.1 \sqrt{\frac{AQ}{ERPG2}} = 655.1 \sqrt{\frac{1.218}{1310}} = 19.97$$





## Anexo D: Procedimento de Cálculo da Capacidade de Ventilação para alívio de pressão e vácuo de tanques atmosféricos

O presente anexo refere o procedimento de cálculo relativamente a uma válvula de alívio de pressão de vácuo, assim como uma válvula de emergência aplicado ao tanque de metanol, utilizado como exemplo do trabalho desenvolvido, segundo a norma API 2000 [65]. O esquema do tanque de metanol com a informação necessária para o cálculo encontra-se na Figura D.1.

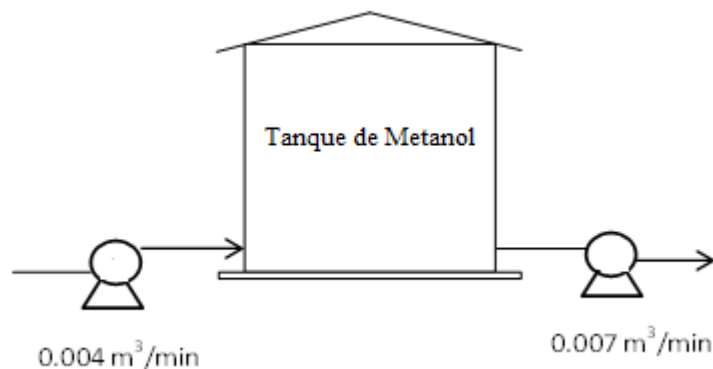


Figura D. 1 – Representação do tanque de metanol.

### D.1. Cálculo da capacidade de ventilação devido a vácuo (*Inbreathing*);

No caso do cálculo da capacidade de ventilação devido a vácuo, a capacidade de ventilação para o movimento do líquido máximo à saída do tanque deve ser equivalente a 5.6 SCFH de ar por cada 45 gal/h à taxa de esvaziamento para líquidos de qualquer ponto de inflamabilidade [65]. Sendo assim, o cálculo é dado por:

- Conversão do fluxo de saída do tanque para galões por minuto:

$$0.007 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ gal}}{0.0037854118 \text{ m}^3} = 1.849 \frac{\text{gal}}{\text{min}}$$

No entanto, deve ter-se em conta que o tanque possui duas bombas na sua saída. Sendo assim, o caudal de saída será o dobro do determinado, 3.698 gal/min.

- Cálculo da capacidade de ventilação devido ao movimento de líquido

$$\frac{56 \text{ SCFH}}{42 \frac{\text{gal}}{\text{min}}} \times 3.698 \frac{\text{gal}}{\text{min}} \times 2 \times 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} = 591.68 \text{ CFH}$$

A multiplicação por dois no referido cálculo, deve-se ao facto de no caso de existir um problema em que uma das bombas terá que ser fechada, e a outra aberta, haverá uma altura em que as duas bombas estão a funcionar.

Após a determinação da capacidade de ventilação por movimento do líquido é necessário o cálculo da capacidade de ventilação devido ao efeito térmico. Para tal, é necessário considerar o volume do tanque,  $26.15 \text{ m}^3$ , e posteriormente, consultar a Tabela 2Ad norma API 2000.

- Conversão de unidades do volume do tanque para galões;

$$26.15 \text{ m}^3 \times \frac{1 \text{ galão}}{0.0037854118 \text{ m}^3} = 6908 \text{ galões}$$

- Cálculo da capacidade de ventilação devido ao efeito térmico (*thermal inbreathing*);

$$\frac{100 \text{ SCFH}}{4200 \text{ gal}} \times 6908 \text{ gal} = 164.48 \text{ SCFH}$$

Por fim, é determinada a capacidade total de ventilação em caso de vácuo da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Capacidade total} &= \text{inbreathing} + \text{thermal inbreathing} \\ &= 591.68 \text{ SCFH} + 164.48 \text{ SCFH} = 756.16 \text{ SCFH} \end{aligned}$$

O valor determinado corresponde a  $5.95 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .

## **D.2. Cálculo da capacidade de ventilação para o alívio de pressão (*outbreathing*);**

Neste caso primeiro deve ser considerado o ponto de inflamabilidade do material. Quanto ao metanol, o seu ponto de inflamabilidade é de  $51.8^\circ\text{F}$  [72-74].

- Conversão do fluxo de entrada no tanque para galões por minuto;

$$0.004 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ galão}}{0.0037854118 \text{ m}^3} = 1.0567 \frac{\text{gal}}{\text{min}}$$

- Cálculo da capacidade de ventilação devido ao movimento de líquido;

$$\frac{1200 \text{ SCFH}}{4200 \frac{\text{gal}}{\text{h}}} \times 1.0567 \frac{\text{gal}}{\text{min}} \times 2 \times \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} = 36.23 \text{ SCFH}$$

A multiplicação por dois no referido cálculo, deve-se ao facto de no caso de existir um problema em que uma das bombas terá que ser fechada, e a outra aberta, haverá uma altura em que as duas bombas estão a funcionar.

- Cálculo da capacidade de ventilação devido ao efeito térmico (*thermal inbreathing*);

$$\frac{100 \text{ SCFH}}{4200 \text{ gal}} \times 6908 \text{ galões} = 164.48 \text{ SCFH}$$

Por fim, é calculada a capacidade total de ventilação para alívio de pressão da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Capacidade total} &= \text{outbreathing} + \text{thermal outbreathing} \\ &= 36.23 \text{ SCFH} + 164.48 \text{ SCFH} = 200.71 \text{ SCFH} \end{aligned}$$

O valor determinado corresponde a  $1.58 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Após todo este procedimento, é calculado e validado o diâmetro necessário da válvula por pessoas internas. O caudal de alívio, e o diâmetro são enviados para um fornecedor que propõe as válvulas que tem disponíveis no seu portfólio para o caso.

### D.3. Procedimento de cálculo de uma válvula de emergência.

O tanque de armazenagem de metanol apresenta um diâmetro de 3m e uma altura de 3.7m, correspondendo a 9.84 e 12.14 ft, respetivamente.

Para o cálculo da capacidade de alívio da válvula de emergência, é necessário o cálculo da superfície molhada do tanque através da Equação D.1.

$$\text{Área molhada} = \pi \times D_t \times H \tag{D.1}$$

Onde  $D_t$  corresponde ao diâmetro do tanque e  $H$  à sua altura ambos em ft.

Substituindo na equação pelos devidos valores obtemos:

$$\text{Área molhada} = \pi \times 9.84 \times 12.12 = 375,2\text{ft}^2$$

Consultando a Tabela 4 do manual utilizado na Dow Portugal disponibilizado pelo fornecedor Protectoseal, e realizando uma aproximação, verificamos que o fluxo necessário é de  $2.52 \times 10^5 \text{ SCFH}$ .

Após este cálculo é necessário efetuar uma correção de ar fresco, utilizando a equação [77] :

$$\text{SCFH} = V \frac{1337}{H_L \sqrt{MW}} \sqrt{\frac{T_A}{520}}$$

Onde  $V$  corresponde à capacidade de alívio da válvula de emergência,  $T_A$  corresponde à temperatura de alívio em Rankine ( $^{\circ}R$ ),  $MW$  a massa molecular do líquido e  $H_L$  o calor latente de vaporização do líquido em BTU/lb.

Quanto ao valor de  $L\sqrt{M}$ , este já se encontra tabelado para vários compostos, e no presente caso a temperatura de alívio é de  $65^{\circ}C$  que corresponde a  $608.67^{\circ}R$ .

Substituindo na equação temos que o caudal de alívio da válvula de emergência deverá ser de  $7.31 \times 10^8$  SCFH., correspondendo a  $5.75 \times 10^3$  m<sup>3</sup>/s.