



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



MARINA MARTINI SAKOMOTO

**Análise de risco de reator empregado na fabricação de formiato de sódio:
vazamento de líquido reacional**

Uberlândia, MG
2021

Marina Martini Sakomoto

Análise de risco de reator empregado na fabricação de formiato de sódio: vazamento
de líquido reacional

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial para
a obtenção do título de Engenheiro habilitação
Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rubens Gedraite

Uberlândia

2021

Marina Martini Sakomoto

Análise de risco de reator empregado na fabricação de formiato de sódio: vazamento
de líquido reacional

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro habilitação Engenharia Química apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Área de concentração: Engenharia Química

Banca examinadora:

Prof. Dr. Rubens Gedraite

Orientador

Faculdade de Engenharia Química / UFU

Prof. Dr. Rodrigo Sislian

Instituto Federal de São Paulo – Campus Guarulhos

Eng. Rafael Yuri

Mestrando do PPGEQ / FEQUI / UFU

Uberlândia, 30 de março de 2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre me guiar, por colocar no meu caminho pessoas do bem e dispostas a ajudar.

Agradeço imensamente aos meus pais Martha e Paulo, que são a minha base, pelo incessável apoio, confiança, por sempre estarem ao meu lado, torcendo e vibrando em cada etapa da minha vida. Ao meu irmão Bruno, por estar nessa caminhada ao meu lado.

A todos os meus amigos e companheiros dessa jornada, agradeço o apoio e parceria durante todo o curso, dos que acompanharam de perto e também daqueles que sempre me deram forças mesmo que à distância. Um agradecimento em especial às minhas amigas Clara, Gabriela e Ana Beatriz pela amizade, companheirismo e pelo apoio excepcional ao longo desses anos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rubens Gedraite pela oportunidade, pelos ensinamentos, por ser um exemplo de profissional, sempre de portas abertas e disposto a ajudar.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia e a todos os docentes da Faculdade de Engenharia Química por prezarem sempre pela qualidade de ensino e profissionalismo, por todos os ensinamentos e oportunidades de crescimento pessoal e profissional durante a graduação.

RESUMO

A utilização de sistemas de controle automático no ambiente industrial vem se expandindo cada vez mais. Paralelamente a essa automação, nota-se uma crescente preocupação em relação à segurança do trabalhador e segurança ambiental nos processos industriais, fator que impulsionou a metodologia de análises de riscos nas indústrias. Com o intuito de mitigar fatores de riscos e acidentes, essa análise vem sendo amplamente empregada. Considerando um cenário tipicamente encontrado em instalações industriais químicas, foi elaborado o HAZOP do reator contínuo empregado na produção de Formiato de Sódio. Com foco na análise do vazamento de líquido reacional considerando a ruptura do casco do reator. A análise do risco foi realizada com base na metodologia tradicionalmente utilizada em HAZOP. Os resultados obtidos nos cálculos realizados indicam que haveria a diminuição lenta do nível de líquido reacional presente no reator em decorrência do desvio citado.

Palavras-chave: análise de risco, reator químico, formiato de sódio.

ABSTRACT

Automatic control systems use in the industrial environment has increased over the years. In parallel with this automation, there is a growing concern in relation to worker safety and environmental safety in industrial processes, a factor that has led to risk analysis in industries. In order to mitigate risk and accident factors, this analysis has been widely used. Considering a scenario typically found in chemical industrial facilities, the HAZOP of the continuous reactor used in the production of Sodium Formate was prepared. Focusing on the analysis of the reaction liquid leakage, considering the rupture of the reactor hull. The risk analysis was based on the methodology traditionally used in HAZOP. The results obtained in the calculations indicate that there would be a slow decrease in the level of reaction liquid in the reactor because of the mentioned deviation.

Key words: risk analysis, chemical reactor, sodium formate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mercado Global de Formiato de Sódio.....	16
Figura 2.2 - Diagrama de blocos do balanço material do processo de produção de Formiato de Sódio	17
Figura 4.1 - Representação esquemática simplificada do reator típico.....	22
Figura 4.2 – Simulação do comportamento do nível de líquido no reator em função do desvio.....	29

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 2.1 - Produção e consumo de HCOONa	16
Quadro 2.2 - Descrições das correntes da Figura 2.1.....	18
Tabela 2.1 - Dados de Processo do projeto	18
Quadro 4.1-A - HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 1)...	24
Quadro 4.1-B - HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 2)...	25
Quadro 4.1-C - HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 3)...	26
Quadro 4.1-D - HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 4)...	27
Tabela 4.1 – Instrumentação proposta	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUM: Associação Brasileira da Indústria Química;

FEQUI: Faculdade de Engenharia Química;

HAZOP: Hazard and Operability Studies;

NUCOP: Núcleo de Modelagem, Controle e Otimização de Processos;

TC: Temperature Controller (controlador de temperatura)

UFU: Universidade Federal de Uberlândia.

LISTA DE SÍMBOLOS

NaOH: Hidróxido de Sódio [-];

NaCl: Cloreto de Sódio [-];

HCOONa: Formiato de Sódio [-];

HCOOH: Ácido Fórmico [-];

CO: Monóxido de carbono [-];

H₂O: Água [-];

ΔH : Variação da Entalpia [kcal];

S: Vazão de vapor de água saturada [kg h⁻¹];

λ : Calor latente do vapor [kJ kg⁻¹];

q: Taxa de calor [kJ h⁻¹];

Q: Calor [kJ];

Δt : Variação do tempo [h];

\tilde{n} : Vazão molar [kmol h⁻¹];

w_{cw} : Vazão da água de resfriamento [kg h⁻¹];

cp: Calor específico da água [kJ kg⁻¹ °C⁻¹];

T: Temperatura [°C];

M: Massa [kg];

ρ : Densidade média global da solução de NaOH a 50% [kg m^{-3}];

\hat{V} : Volume específico [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$];

T_s : Temperatura de saída [$^{\circ}\text{C}$];

T_e : Temperatura de equilíbrio [K];

w_1 : Vazão de alimentação de NaOH [kg s^{-1}];

w_2 : Vazão de alimentação de CO [kg s^{-1}];

w_3 : Vazão de saída do CO [kg s^{-1}];

w_4 : Vazão de saída da fase líquida do reator (HCOONa e NaOH) [kg s^{-1}];

w_4' : Vazão de saída da fase líquida do reator com vazamento no estado estacionário (HCOONa e NaOH) [kg s^{-1}];

w_5 : Vazão de líquido reacional que vaza pela ruptura [kg s^{-1}];

w_5^{ss} : Vazão de líquido reacional que vaza pela ruptura no estado estacionário [kg s^{-1}];

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
3	METODOLOGIA.....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5	CONCLUSÃO.....	311
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	322
	ANEXO A	355
	ANEXO B	366

1 INTRODUÇÃO

As indústrias estão cada vez mais ampliando o uso de sistemas de controle automático, resultando em uma maior preocupação com a segurança e qualidade do processo. Essa automação reflete também no método de ensino empregado nas Faculdades de Engenharia, implicando em uma transformação desse processo. O ensino majoritariamente teórico, vem dando cada vez mais lugar às experiências didáticas associadas à coleta e processamento de informações de maneira digital e automática. Permitindo assim, o primeiro contato dos discentes com análises relacionadas às condições de operação de equipamentos e projetos. Portanto, o presente trabalho colabora com algumas disciplinas obrigatórias no curso de Engenharia Química e poderá contribuir para um melhor aprendizado.

O objeto de estudo deste trabalho é um processo que se inicia à temperatura ambiente e sofre um aumento gradativo da temperatura da massa, até atingir a temperatura de reação. Assim que a fase de reação se inicia, o processo é contínuo, ou seja, a massa do reator é constantemente alimentada e retirada. Realiza-se um processo de resfriamento para que seja mantida a temperatura desejada. Estratégias distintas de controle são empregadas em cada etapa do processo (rampa de aquecimento, controle da massa reacional e rampa de resfriamento), mas ainda assim a transição entre uma etapa e outra pode causar oscilações no controle, podendo ser prejudicial à qualidade do produto, vida útil dos equipamentos, consumo de energia maior que o necessário e potenciais riscos à segurança do processo em relação ao meio ambiente e à saúde dos operadores.

Desta forma, realizou-se um HazOp (*Hazard and Operability Study*), que consiste em um procedimento baseado em uma metodologia para identificação, avaliação e mitigação de potenciais riscos em um determinado processo industrial, que possam resultar em danos ambientais ou socioeconômicos (**ROSSING et al., 2010**).

O presente trabalho visa avaliar e identificar os potenciais riscos apresentados à segurança do processo decorrente de ruptura do casco de reator contínuo, na região ocupada pelo líquido reacional, próxima do domo superior do reator.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O processo de fabricação do Formiato de Sódio (HCOONa) foi escolhido como tema de estudo deste trabalho devido a sua importância no mercado brasileiro como um produto químico que é empregado nos mais diversificados setores da indústria (SOUSA, 2019).

2.1 Aplicações e Mercado do HCOONa

Dentre as principais aplicações do HCOONa, encontramos a indústria de couro, no processo de curtimento ao cromo, proporcionando maiores velocidades e uniformidade ao processo, melhorando as propriedades do produto final. Na Indústria Têxtil para a fabricação de hidrossulfato de sódio, que é um agente redutor para tingimento e branqueamento de fibras. (COPENOR, 2021). Além disso, existem estudos empregando o HCOONa na nutrição de aves de corte, como uma alternativa ao problema corrosivo do NaCl, além de possuir ação antimicrobiana no intestino animal por ser um sal de ácido orgânico derivado do ácido fórmico. (LEAL et al., 2011).

A importância do HCOONa para a indústria química é vinculada à produção de Hidrossulfito de Sódio e de Ácido Fórmico (HCOOH). A produção de HCOOH é responsável pela maior demanda interna do HCOONa, por ser um produto que possui boa flexibilidade de demanda no mercado interno, devido às suas diversas aplicações. O ácido fórmico é um importante produto químico comercial, que assim como o HCOONa é amplamente utilizado como agente conservante na alimentação animal, agente de curtimento na indústria do couro e como importante intermediário na síntese química (ZHAO; JOÓ, 2011)

O Ácido Fórmico é o primeiro membro de uma série de homólogos dos ácidos carboxílicos derivados de cadeias de alcanos e pode ser encontrado na secreção de diversos insetos, particularmente das formigas. O HCOOH ganhou importância industrial em meados de 1960, quando se tornou um disponível como subproduto do processo de fabricação do Ácido Acético pela oxidação – em fase líquida – de

hidrocarbonetos. Desde então, processos que utilizam, o HCOOH tem sido desenvolvidos e a capacidade produtiva mundial tem atingido valores tão elevados como 330.000 toneladas anuais (**SOUSA, 2019**).

A produção e o consumo de HCOONa entre 2014 e 2016 são apresentados no Quadro 2.1. e na Figura 2.1 é mostrada a perspectiva para o mercado global de Formiato de Sódio entre 2018 e 2028.

Quadro 2.1 - Produção e consumo de HCOONa

	2014	2015	2016
	(toneladas/ano)		
Prod. Brasil	18.000	12.420	16.930
Importação	14.370	11.340	26.300
Exportação	-	-	1
Consumo Aparente	32.370	23.760	40.560

Fonte: ABIQUIM (adaptada) - O Desempenho da Indústria Química Brasileira (2013 e 2016)



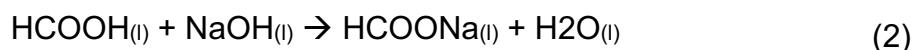
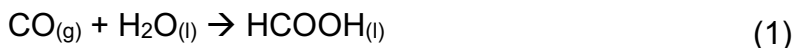
Figura 2.1 – Mercado Global de Formiato de Sódio.

Fonte: Fact.MR, 2019 (Traduzida)

2.2 Rotas de Produção

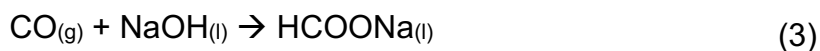
Dentre as possíveis rotas de produção para a obtenção do HCOONa, temos a neutralização do ácido fórmico com NaOH, que se inicia com a reação do Monóxido

de Carbono (CO) com a água (H₂O), produzindo o ácido fórmico. O HCOOH formado reage com uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH), produzindo o Formiato de Sódio. Conforme representação abaixo:



No entanto, a reação 1 apresenta um equilíbrio altamente desfavorável sob o ponto de vista do balanço energético, pois $\Delta H_{298K} = -7$ kcal.

Uma alternativa é a reação do CO diretamente com a solução de NaOH. Esta reação ocorre com contração de volume sendo, portanto, favorecida pelo aumento da pressão parcial do CO. Este é o principal inconveniente deste processo (**SANTOS, 2019**). A reação química considerada é apresentada a seguir.



Neste trabalho, adotou-se a rota produtiva representada pela reação 3. O diagrama de blocos apresentado na Figura 2.2 representa o balanço global de massa para as principais etapas do processo de fabricação do Formiato de Sódio.

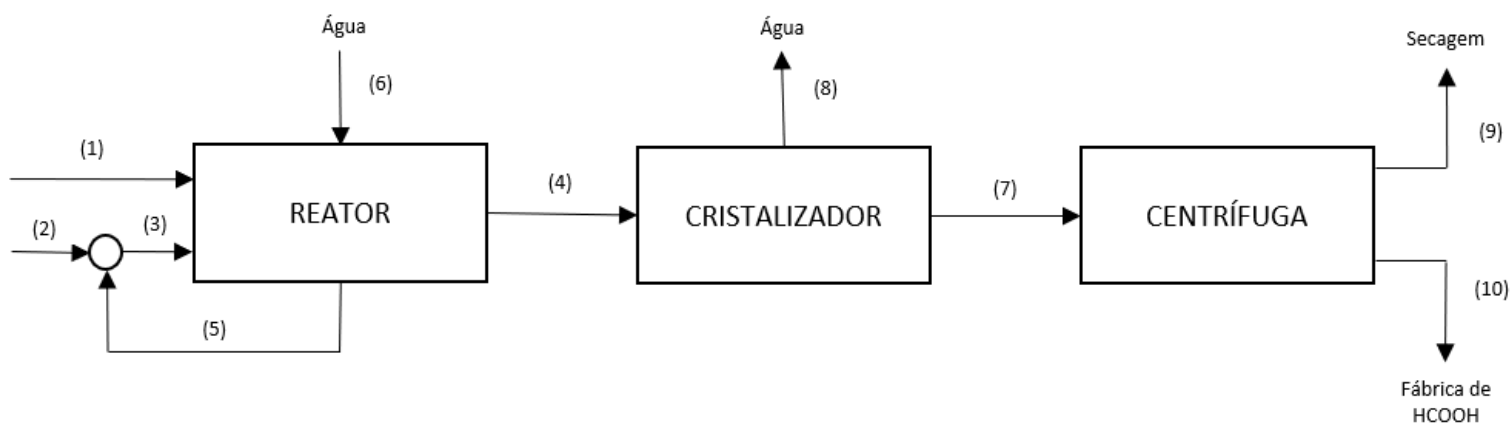


Figura 2.2 – Diagrama de blocos do processo de produção de Formiato de Sódio.

No quadro 2.2 e na Tabela 2.1 são apresentados respectivamente as correntes de processo e os valores destas considerando o diagrama de blocos da Figura 2.2 (SOUSA, 2018).

Quadro 2.2 – Descrições das correntes da Figura 2.2

Corrente	Descrição
(1)	Solução de NaOH a 50% alimentada
(2)	CO fresco alimentado
(3)	CO total alimentado
(4)	Sol. aquosa contendo o HCOONa produzido
(5)	CO reciclado
(6)	H ₂ O alimentada
(7)	Sol. aquosa de HCOONa e H ₂ O
(8)	Água retirada do cristalizador
(9)	HCOONa produzido na forma de cristais
(10)	Solução aquosa residual contendo HCOONa

Tabela 2.1 – Dados de Processo do projeto

Corrente	Descrição	Valor (kg/h)
(1)	Solução de NaOH a 50% alimentada	20.009,00
(2)	Monóxido de carbono fresco alimentado	2.100,95
(3)	Monóxido de carbono alimentado	7.003,15
(4)	Formiato de sódio produzido em solução	15.890,00
(5)	Monóxido de carbono reciclado	4.902,21
(6)	Água alimentada	4.982,68
(7)	Formiato de sódio produzido em cristais	3.000,00

A rota representada pela reação 3, tem como reagentes duas substâncias químicas que exigem extrema cautela. A Soda Cáustica, por ser um produto que apresenta riscos tanto à saúde das pessoas, quanto ao meio ambiente. É uma base forte com alto poder corrosivo, podendo causar graves queimaduras em contato com a pele. O segundo reagente é o monóxido de carbono, um gás incolor, inodoro e tóxico não irritante que é facilmente absorvido pelos pulmões. A quantidade absorvida varia de acordo com a duração da exposição e as concentrações relativas entre CO e oxigênio no ar (**ERNST; ZIBRAK, 1998**).

2.3 Análise de Risco

A análise de risco é comumente conhecida pela abreviatura em inglês HAZOP, que significa *Hazard and Operability Study* (Estudo de Risco e Operabilidade). Na década de 1970 foram iniciados estudos de operabilidade, baseados na hipótese de que um problema existe apenas quando há um desvio do que é normalmente esperado (**ROSSING et al., 2010**).

O HAZOP é o procedimento que gera perguntas de maneira estruturada e sistemática através do uso apropriado de um conjunto de palavras guias aplicadas a pontos críticos do sistema em estudo (**SILVA, 2019**).

Essa análise proporciona uma metodologia sistemática, que possibilita a identificação, avaliação minuciosa e mitigação de possíveis riscos de cada parcela do processo, sobretudo de alguns pontos específicos (os chamados nós) que podem causar graves perdas humanas, ambientais e econômicas. Diferentes métodos são praticados em vários estágios durante o ciclo de vida da planta (**SWANN; PRESTON, 1995**).

Dessa forma, a saída esperada de um HAZOP é a descoberta de todos os possíveis desvios das condições normais de operação, identificando as causas responsáveis por tais desvios e as respectivas consequências. Em seguida, deve-se

propor medidas para eliminar ou controlar o perigo ou para sanar o problema de operabilidade da instalação (**CROWL; LOUVAR, 2015**).

A metodologia HAZOP, engloba tanto problemas de segurança, buscando identificar os perigos que possam colocar em risco os operadores e aos equipamentos da instalação, quanto os problemas de operabilidade que embora não sejam perigosos, podem causar perda de produção ou que possam afetar a qualidade do produto ou a eficiência do processo.

3 METODOLOGIA

Foram utilizadas as informações disponibilizadas por **Sousa (2018)**, em seu relatório de estágio supervisionado no NUCOP/FEQUI/UFU. Realizou-se o HAZOP do reator empregado no processo, conforme metodologia apresentada em **Gedraite (2019)**, com o objetivo de identificar os principais pontos de análise e mitigar os riscos existentes no equipamento em questão. Os resultados do HAZOP estão apresentados na Seção 4 deste trabalho.

Desenvolveu-se o balanço de massa simplificado para avaliar o impacto do vazamento de líquido na massa reacional, baseado no balanço material apresentado anteriormente, na seção 2. As informações complementares necessárias para o desenvolvimento do balanço de energia estão apresentadas no **Anexo A**.

Com base nas informações citadas nos parágrafos anteriores, um modelo matemático simplificado do processo em estudo foi desenvolvido, considerando a relação entre a massa reacional e a vazão de líquido extravasado do reator através da ruptura. Assumiu-se que a ruptura tenha geometria circular, com diâmetro fixo e que a mesma se dá na parte mais próxima do domo superior do reator.

O modelo matemático simplificado para o estado estacionário (**GARCIA, 2005; PRIAMO Jr; PINTO, 2008**) desenvolvido assim como os resultados obtidos estão apresentados na Seção 4 deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de HAZOP parcial do reator

Na Figura 4.1 é apresentada a representação esquemática simplificada de um dos estágios de reação, com malha de controle do tipo faixa dividida. Além disso, contempla as variáveis de processo diretamente envolvidas na análise: a vazão de água de resfriamento, de vapor de água saturado utilizados na partida do equipamento, e a alimentação de solução de NaOH e monóxido de carbono.

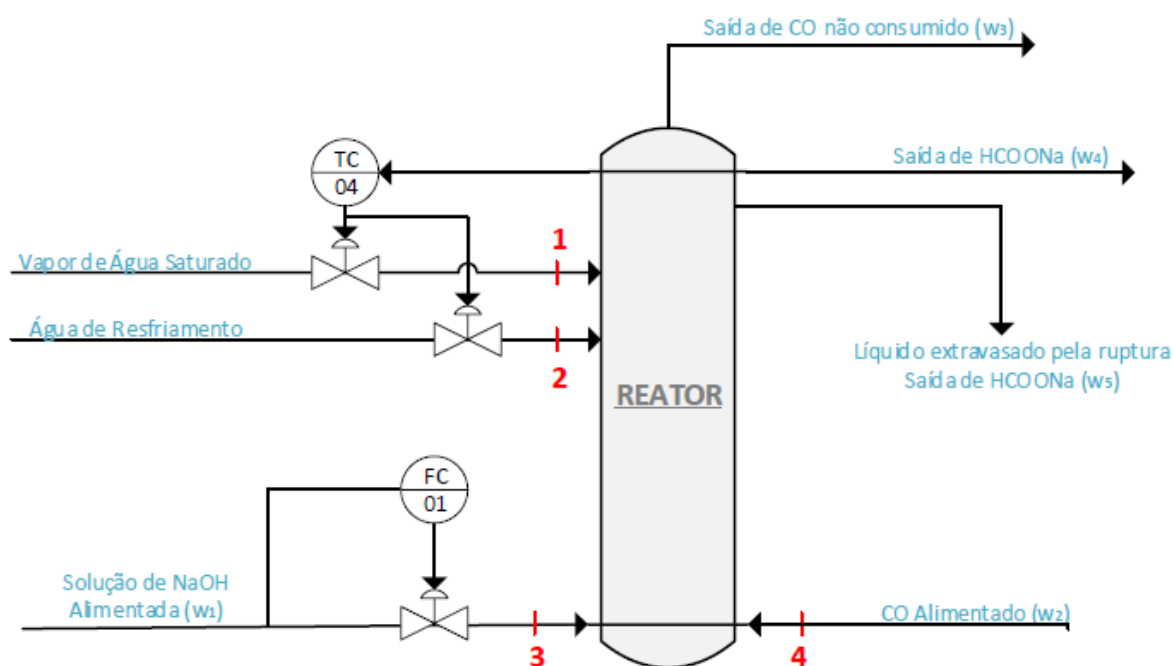


Figura 4.1 – Representação esquemática simplificada do reator

Durante as etapas de partida e parada do reator, o controlador de temperatura, identificado pelo *tag* TC-04, tem um papel fundamental para o funcionamento.

Os nós de interesse para este trabalho são os nós (1), (2), (3) e (4) localizados na tubulação de alimentação de vapor de água saturado, na tubulação de água de

resfriamento, na tubulação de alimentação da solução de NaOH e na tubulação de alimentação de CO, respectivamente.

Nos Quadros 4.1-A a 4.1-D é apresentado o HAZOP do reator, objeto de estudo deste trabalho, levando em consideração as possíveis falhas do processo e as respectivas ações mitigatórias para as variáveis consideradas.

4.2 Cálculo da vazão de líquido reacional extravasado pela ruptura mais próxima do domo superior do reator

O cálculo da vazão de líquido reacional extravasado foi feito com base nas informações técnicas disponibilizadas no **Anexo A** e no balanço de massa simplificado apresentado no **Anexo B**.

Quadro 4.1-A – HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 1)

Análise de Perigos e Operabilidade				
Unidade: Produção de Formiato de Sódio				
Sistema: Reator de produção de HCOONa			Equipe: Marina Sakamoto	Data: 06/03/2021
Parâmetro: Vazão de vapor de água saturado			Nó: 1	Página: 01
Palavra guia	Desvio	Causas	Consequências	Providências
Nenhuma	Ausência de vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha no suprimento de vapor de água; 2. Falha completamente fechada da válvula de controle. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Não alimentar a camisa do reator na etapa de aquecimento Inicial; 2. Não deixar o reator operacional. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar chave de fluxo na linha de vapor; 2. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão muito baixa.
Menos	Menos vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Problema no funcionamento da válvula de controle; 2. Problema no suprimento de vapor. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aumentar o tempo de partida do reator; 2. Não atingir a temperatura requerida de reação. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão baixa; 2. Instalar medidor de temperatura no reator, com alarme de temperatura baixa.
Mais	Mais vazão no nó	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha completamente aberta na válvula. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aquecer o reator mais rapidamente do que o previsto no projeto; 2. Temperatura excessiva no reator. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão alta; 2. Instalar medidor de temperatura no reator, com alarme de temperatura alta.

Quadro 4.1-B– HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 2)

Análise de Perigos e Operabilidade				
Unidade: Produção de Formiato de Sódio				
Sistema: Reator de produção de HCOONa			Equipe: Marina Sakamoto	Data: 06/03/2021
Parâmetro: Vazão de água de resfriamento			Nó: 2	Página: 02
Palavra guia	Desvio	Causas	Consequências	Providências
Nenhuma	Ausência de vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha no suprimento de água de resfriamento; 2. Falha completamente fechada da válvula de controle. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Não alimentar a camisa do reator na etapa de resfriamento; 2. Não deixar o reator operacional. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar chave de fluxo na linha de água de resfriamento; 2. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão muito baixa.
Menos	Menos vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Problema no funcionamento da válvula de controle; 2. Problema no suprimento de água de resfriamento. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aumentar o tempo de partida do reator; 2. Não atingir a temperatura requerida de reação. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão baixa; 2. Instalar medidor de temperatura na camisa do reator, com alarme de temperatura alta.
Mais	Mais vazão no nó	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha completamente aberta na válvula. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Resfriar o reator mais rapidamente do que o previsto no projeto; 2. Temperatura muito baixa no reator. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão alta; 2. Instalar medidor de temperatura na camisa do reator, com alarme de temperatura baixa.

Quadro 4.1-C – HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 3)

Análise de Perigos e Operabilidade				
Unidade: Produção de Formiato de Sódio				
Sistema: Reator de produção de HCOONa			Equipe: Marina Sakamoto	Data: 06/03/2021
Parâmetro: Vazão de solução de NaOH			Nó: 3	Página: 03
Palavra guia	Desvio	Causas	Consequências	Providências
Nenhuma	Ausência de vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha no suprimento de solução de NaOH; 2. Falha completamente fechada da válvula de controle. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Não alimentar o reator; 2. Não deixar o reator operacional. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar chave de fluxo na linha de solução de NaOH; 2. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão muito baixa.
Menos	Menos vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Problema no funcionamento da válvula de controle; 2. Problema no suprimento de solução de NaOH. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produto fora de especificação na saída do reator; 2. Não atingir a temperatura requerida de reação. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão baixa; 2. Instalar medidor de temperatura na camisa do reator, com alarme de temperatura baixa.
Mais	Mais vazão no nó	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha completamente aberta na válvula. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produto fora de especificação na saída do reator; 2. Temperatura alta no reator. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão alta; 2. Instalar medidor de temperatura na camisa do reator, com alarme de temperatura alta.

Quadro 4.1-D – HAZOP parcial do reator de produção de HCOONa (nó 4)

Análise de Perigos e Operabilidade				
Unidade: Produção de Formiato de Sódio				
Sistema: Reator de produção de HCOONa			Equipe: Marina Sakamoto	Data: 06/03/2021
Parâmetro: Vazão de monóxido de carbono			Nó: 4	Página: 04
Palavra guia	Desvio	Causas	Consequências	Providências
Nenhuma	Ausência de vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha no suprimento monóxido de carbono; 2. Falha completamente fechada da válvula de controle. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Não alimentar o reator; 2. Não deixar o reator operacional. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar chave de fluxo na linha de monóxido de carbono; 2. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão muito baixa.
Menos	Menos vazão no nó.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Problema no funcionamento da válvula de controle; 2. Problema no suprimento de monóxido de carbono. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produto fora de especificação na saída do reator; 2. Não atingir a temperatura requerida de reação. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão baixa; 2. Instalar medidor de temperatura na camisa do reator, com alarme de temperatura baixa.
Mais	Mais vazão no nó	<ol style="list-style-type: none"> 1. Falha completamente aberta na válvula de controle. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produto fora de especificação na saída do reator; 2. Temperatura alta no reator. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instalar medidor de vazão com alarme de vazão alta; 2. Instalar medidor de temperatura na camisa do reator, com alarme de temperatura alta.

4.3 Instrumentação proposta

Após a análise HAZOP realizada, foi possível elaborar uma proposta de instrumentações a serem instaladas no processo estudado. Os instrumentos levantados no estudo, estão presentes na Tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1 – Instrumentação proposta

Instrumentação
1. Chave de fluxo na linha de vapor
2. Chave de fluxo na linha de água de resfriamento
3. Chave de fluxo na linha de solução NaOH
4. Chave de fluxo na linha de monóxido de carbono
5. Medidor de vazão com alarme de vazão muito baixa
6. Medidor de vazão com alarme de vazão muito alta
7. Medidor de temperatura na camisa do reator com alarme de temperatura baixa
8. Medidor de temperatura na camisa do reator com alarme de temperatura alta

4.4 Considerações sobre o cenário de falha estudado

Foi estudado o cenário de falha associado ao vazamento do líquido reacional do interior do reator, considerando a ruptura ocorrida no costado do reator, próxima ao bocal de saída do líquido reacional, no domo superior, postulada no parágrafo a seguir.

Neste cenário, a pressão exercida pela coluna de líquido teria pouca influência e, em consequência, a vazão de líquido reacional extravasada seria menor. Foi considerado que a ruptura no costado apresente geometria que pode ser aproximada por um furo circular de diâmetro aproximadamente igual a 1 cm. O vazamento ocorrerá para a atmosfera, sendo o valor da vazão de líquido extravasado assumido como

sendo constante ao longo do tempo de ocorrência. Por simplicidade de análise o escoamento através do orifício da ruptura no costado do reator será assumido como sendo monofásico, apenas contendo líquido reacional. O valor do coeficiente de descarga através do orifício será adotado como sendo aproximadamente igual a 0,6, por se tratar de um valor tipicamente encontrado na literatura (**DELMÉE, 2003**).

A vazão de líquido reacional extravasada pelo orifício da ruptura é da ordem de $2,61 \text{ m}^3/\text{h}$. Para fins de comparação foi adotado o intervalo de tempo de 1 hora para avaliação do volume de líquido perdido para o exterior. Neste cenário, haveria a perda de aproximadamente $2,61 \text{ m}^3$ de líquido reacional.

Na Figura 4.2 é apresentado o resultado da simulação do nível de líquido realizada em Excel. O gráfico traz o comportamento temporal do nível de líquido reacional no interior do reator para o intervalo de tempo correspondente à primeira hora de vazamento. Como pode ser verificado, o nível de líquido praticamente não varia.

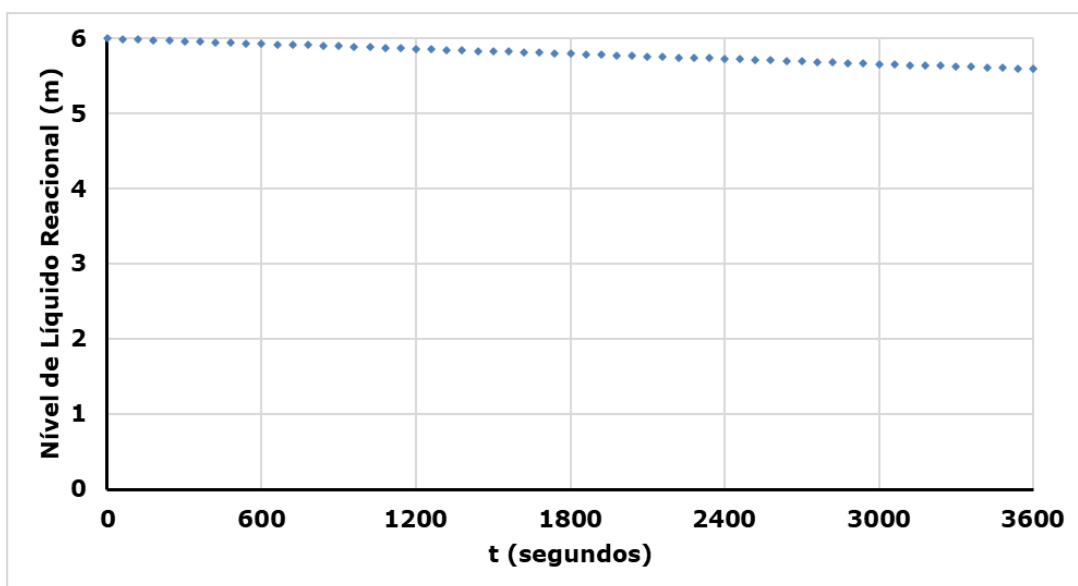


Figura 4.2 – Simulação do comportamento do nível de líquido no reator em função do desvio

Conforme hipótese, o rompimento se dá próximo ao bocal superior do reator, ou seja, o líquido vazará de uma altura de aproximadamente 6m, representando um grande risco aos trabalhadores e ao meio ambiente. Dentre as consequências do vazamento postulado sobre o meio ambiente e sobre os trabalhadores pode-se afirmar que as apresentadas na sequência são as mais representativas.

A Soda Cáustica é um produto que deve ser tratado com extrema cautela devido ao seu elevado poder corrosivo sobre os tecidos da pele, olhos e mucosas, causando queimaduras graves no local de contato, que varia com o grau de exposição (**Japan Soda Industry Association, 2006**).

Além disso, o NaOH pode contaminar cursos d'água, solo, fauna e flora. Ao entrar em contato com o ambiente, pode degradá-lo, por causar elevação do pH, descaracterizar águas e solos, trazendo prejuízos à fauna local (**CARBOCLORO, 2011; SILVA, 2012**).

5 CONCLUSÃO

Estudos realizados neste trabalho, permitiram a avaliação de cenários característicos de situações encontradas em Indústrias Químicas. A Análise de Risco do reator contínuo empregado na produção de Formiato de Sódio foi realizada com sucesso, levantando medidas para mitigação dos possíveis riscos dessas instalações industriais.

O foco do trabalho foi na análise do nível de líquido reacional no interior do reator considerando o desvio provocado pela ruptura do costado do equipamento na região do bocal de retirada do produto formado. A análise realizada mostrou que o vazamento provocado pela ruptura afeta muito pouco o nível de líquido reacional, apesar do impacto causado ao meio ambiente e aos trabalhadores que estivessem nas proximidades.

O HAZOP foi desenvolvido com base em metodologia proposta na literatura e permitiu sugerir a instalação de instrumentos de segurança que atuarão no sentido de minimizar ou mesmo eliminar os riscos identificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Anuário da ABIQUIM - A indústria química brasileira – comportamento e perspectivas** (2013 e 2016).

CARBOCLORO. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ) – Soda Cáustica Líquida**. 2011

COPENOR. **Formiato de Sódio – Informações Técnicas**. Companhia Petroquímica do Nordeste. Disponível em: <
<http://www3.copenor.com.br/site/index.php/formiatodesodioinformacoestecnicas/>
> Acesso em 24/01/2021 12:20.

CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F. **Segurança de Processos Químicos - Fundamentos e Aplicações**. 3ª ed., LTC. 2015.

DELMEE, G. J. **Manual de Medição de Vazão**. 3ª Ed., São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

ERNST, A.; ZIBRAK, J. D. **Carbon Monoxide Poisoning**. *The New England Journal of Medicine*. Volume 339. 1998. 1603-1608.

Fact.MR, **Sodium Formate Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking: Global Market Insights 2019 to 2029**, 2019. Disponível em: <<https://www.factmr.com/report/3735/sodium-formate-market> > Acesso em 28/02/2021 11:50.

GARCIA, C. **Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos**. São Paulo, SP: EDUSP, 2005, 678p.

GEDRAITE, R. **Notas de aula da disciplina Segurança e Análise de Risco em Processos Industriais**. Comunicação pessoal. UFU, 2019, Uberlândia/MG.

- Japan Soda Industry Association. **Safe Handling of Caustic Soda (Sodium Hydroxide)**. Tokyo, 2006. 26 p.
- LEAL, P.C.; BORGES, S.A.; FLEMMING, J.S.; KRABBE, E.L.; SILVA, A.V.F.; MAIORKA, A. **Formiato de sódio em dietas para frangos de corte**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.41, n.7, 2011, 1278-1283.
- MELO Jr., P.A.; PINTO, J.C.C.S. **Introdução à Modelagem Matemática e Dinâmica Não Linear de Processos Químicos**. Rio de Janeiro, RJ: COPPE - UFRJ, 2008.
- ROSSING, N.L.; LIND, M.; NIELS, J.; JØRGESEN, S.B. **A Functional HAZOP Methodology**. *Computers and Chemical Engineering* 34, 2010, 244-253.
- SANTOS, D.M. **Especialistas comentam sobre os riscos e segurança dos gases industriais**. 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/fundacentro/pt-br/assuntos/noticias/noticias/2019/10/especialistas-comentam-sobre-o-seminario-sobre-glp-gnv-monoxido-de-carbono-e-gases-naturais>>. Acesso em: 25 de janeiro de 2021.
- SILVA, A.B. **Análise de Risco do Processo de produção de resina para tinta automotiva**. Trabalho de Conclusão de Curso. UFU, 2019, Uberlândia/MG.
- SILVA, I.M.C.B. **Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Hidróxido Sódio**. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 1, 2012.
- SOUSA, D.G. **Projeto do processo de produção de Formiato de Sódio**. Relatório de Estágio Supervisionado. UFU, 2018, Uberlândia/MG.
- SOUSA, V.L. **Anteprojeto de planta de produção de Formiato de Sódio**. Relatório de Iniciação Científica. UFU, 2019, Uberlândia/MG;
- SWANN, C.D.; PRESTON, M.L. **Twenty-five years of HAZOPs**. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 1995, 8(6), 349–353.

ZHAO, G.; JOÓ, F. **Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solutions.** *Catalysis Communications* 14, 2011, 74-76.

ANEXO A

DADOS & INFORMAÇÕES ÚTEIS:

- Diâmetro interno do reator = 2,5 m
- Altura interna total do reator = 7,0 m
- Altura interna útil do reator = 6,0 m
- Altura da ruptura no casco do reator = 5,5 m
- Densidade média global da solução de NaOH a 50% = 1.530 kg/m³
- Calor específico médio global da solução de NaOH a 50% = 0,575 kcal/kg · °C
- Calor específico médio global da água de resfriamento = 1,0 kcal/kg · °C
- Temperatura inicial do reator = temperatura ambiente = 25°C
- Temperatura típica de operação do reator = 180°C
- Temperatura de alimentação dos reagentes = 25°C
- Temperatura de retirada do produto formado = 180°C
- Calor de reação liberado no reator = $-102.000 \frac{J}{mol \text{ de HCOONa formado}}$
- Tempo de aquecimento requerido na etapa inicial = 2 horas
- Temperatura de entrada da água de resfriamento na camisa do reator = 25°C
- Temperatura de saída da água de resfriamento na camisa do reator = 45°C
- Reação: $NaOH(sol) + CO(g) \rightarrow HCOONa(sol)$
- Vazão mássica de NaOH alimentado ao reator = 14.000 kg/h
- Vazão mássica de CO alimentado ao reator = 8.000 kg/h
- Vazão mássica de HCOONa produzida no reator = 23.800 kg/h

ANEXO B

CÁLCULO DA VAZÃO DE LÍQUIDO REACIONAL EXTRAVASADO PELA RUPTURA MAIS PRÓXIMA DO DOMO SUPERIOR DO REATOR

Aplicando um balanço global de massa ao reator, pode-se escrever a Equação (B.1).

$$w_1 + w_2 - w_3 - w_4 - w_5 = \frac{dM(t)_{reator}^{LIQ}}{dt} \quad (B.1)$$

Assumindo que as vazões w_2 e w_3 praticamente não sejam afetadas pelo desvio postulado, que inicialmente w_5 seja nulo e que somente terá um valor definido e constante após a ruptura do costado do reator, pode-se reescrever a equação anterior como segue:

$$w_1 - w_4 - w_5^{ss} = \frac{dM(t)_{reator}^{LIQ}}{dt} \quad (B.2)$$

Como o produto formado é retirado pela região superior do reator, praticamente não haverá influência da altura da coluna de líquido sobre os valores das vazões w_4 e w_5^{ss} . Desta maneira, uma vez conhecido o valor de w_5^{ss} pode-se calcular qual será o novo valor de w_4 que passará a ser denominado de w'_4 .

Outra hipótese simplificadora que pode ser assumida no cenário de desvio considerado é que a variação do nível de líquido seria muito pequena, podendo mesmo ser desprezada. Neste contexto, a Equação poderia ser reescrita na forma apresentada na Equação (B.3).

$$w_1 - w'_4 - w_5^{ss} = 0 \quad (B.3)$$

O valor da vazão da corrente (5) pode ser calculado com base na metodologia proposta por **Crowl; Louvar (2015)**, por meio do emprego da Equação (B.4).

$$w_5^{ss} = C \cdot A \cdot \bar{\rho} \cdot \sqrt{2 \cdot \bar{\rho} \cdot P_{reator}} \quad (B.4)$$

Importante destacar que foram assumidas hipóteses simplificadoras para representar o vazamento em estudo, a saber: (i)- a pressão interna não sofrerá grande alteração em seu valor de estado estacionário; (ii)- o nível de líquido reacional permanece praticamente constante, não sendo afetado de maneira significativa pelo vazamento; (iii)- a vazão que escoar pelo orifício da ruptura será praticamente constante e formada essencialmente pelo líquido reacional; (iv)- a ruptura foi modelada como tendo geometria circular e diâmetro igual a 1 cm; (v)- o valor do

coeficiente de descarga foi assumido como igual a 0,6; (vi)- a pressão exercida pela coluna de líquido acima do orifício da ruptura será considerada desprezível no cálculo da pressão exercida sobre o orifício da ruptura e (vii)- a ruptura é localizada a uma altura de 5,5m.

O valor médio da densidade do líquido reacional foi assumido ser muito próximo da densidade média global da solução de NaOH a 50%, apresentada no Anexo A. Daí, resulta que,

$$w_5^{ss} = 0,6 \cdot \frac{\pi \cdot 0,01^2}{4} \cdot 1530 \cdot \sqrt{2 \cdot 1530 \cdot (10 \cdot 101325)} \cong 1,11 \frac{kg}{s} \quad (B.5)$$

Substituindo-se os valores conhecidos de w_4 e w_5^{ss} na Equação (B.6) – que é a equação do balanço material, em regime permanente, aplicada na saída do reator ao Formiato de Sódio produzido – pode-se obter o valor de w'_4 , que é o novo valor da vazão mássica de Formiato de Sódio produzida.

$$w'_4 = 6,61 - 1,11 \cong 5,50 \frac{kg}{s} \quad (B.6)$$

Importante destacar que antes do desvio em estudo, $w_4 = 6,61 \frac{kg}{s}$. Desta maneira, o impacto do vazamento postulado sobre a produção do reator pode ser assumido ser muito pequeno.

Uma vez conhecidos os valores das vazões mássicas das correntes de processo estudadas e, também, lembrando que a massa de líquido reacional pode ser expressa pelo produto da densidade com o volume ocupado pelo mesmo, pode-se reescrever a Equação (B.2) como segue.

$$w_1 - w'_4 - w_5^{ss} = \bar{\rho}_{liqreacional} \cdot A_{reator} \frac{dH(t)_{reator}^{LIQ}}{dt} \quad (B.7)$$

Considerando o emprego de variáveis-desvio, a Equação (B.7) pode ser reescrita como apresentado na Equação (B.8).

$$-\hat{w}'_4 = \bar{\rho}_{liqreacional} \cdot A_{reator} \frac{d\hat{H}(t)_{reator}^{LIQ}}{dt} \quad (B.8)$$

Será assumido que \hat{w}'_4 sofra uma alteração brusca em seu valor a partir do início do vazamento. Esta variação será do tipo degrau. A amplitude do degrau será dada pela diferença entre os valores de w_4 e de w'_4 , sendo igual a $1,11 \frac{kg}{s}$.

Substituindo-se os valores conhecidos na Equação (B.8) e resolvendo a equação resultante, obtém-se a solução apresentada na Equação (B.9).

$$H(t)_{reator}^{LIQ} = H(t = 0)_{reator}^{LIQ} - 0,000112 \cdot t \quad (B.9)$$

Sendo o valor de $H(t = 0)_{reator}^{LIQ} = 6 \text{ m}$.

Portanto, como assumido inicialmente, a variação do nível de líquido no interior do reator afetado pelo desvio teria efeito tolerável, pois em 1 *hora* de vazamento o nível do reator diminuiria aproximadamente 40 *cm*.