



INFLUÊNCIA DA CINÉTICA QUÍMICA E DO CONTROLE E INSTRUMENTAÇÃO NA SEGURANÇA DE PROCESSOS: ESTUDO DE CASO

Letícia Freitas Pereira

Thiago Henrique Brasileiro Pedrosa

Projeto de Final de Curso

Orientador

Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Julho de 2022

**INFLUÊNCIA DA CINÉTICA QUÍMICA E DO CONTROLE E
INSTRUMENTAÇÃO NA SEGURANÇA DE PROCESSOS:
ESTUDO DE CASO**

Léticia Freitas Pereira

Thiago Henrique Brasileiro Pedrosa

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof^a. Kese Pontes Freitas Alberton, D.Sc.

Dr^a Anna Leticia Barbosa Souza

Orientado por:

Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2022

Pereira, Letícia Freitas

Pedrosa, Thiago Henrique Brasileiro

Influência da cinética química e do controle e instrumentação na segurança de processos: estudo de caso/ Letícia Freitas Pereira e Thiago Henrique Brasileiro Pedrosa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

x, 92 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientador: Carlos André Vaz Junior

1. Segurança de Processos. 2. Reação *runaway*. 3. Acidente *T2 Lab*. 4. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carlos André Vaz Junior. I. Influência da cinética química e do controle e instrumentação na segurança de processos: estudo de caso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecemos a Deus pelas nossas vidas, saúde e pelo fortalecimento que Ele nos deu até aqui. Foram muitos os dias de cansaço e desesperança, mas Ele sempre nos fortaleceu e nos guiou durante todos os momentos.

Ao nosso orientador, Carlos André Vaz Junior, por todo o empenho, dedicação e disponibilidade em nos auxiliar na escrita deste trabalho. Agradecemos por todo o conhecimento compartilhado e pelo aceite em nos orientar. A sua ajuda foi fundamental para chegarmos até aqui.

Aos nossos pais, Geise de Moura Freitas, Hugo Filipe Madeira Pereira, Núbia de Santana Brasileiro e Carlos Henrique Gomes Pedrosa, por todo o apoio, amor e companheirismo ao longo de todos os anos. Vocês sempre foram nossos principais incentivadores. Se hoje chegamos até aqui, é por vocês.

Às nossas famílias, que sempre nos incentivaram a estudar e acreditaram em nosso potencial. Um agradecimento especial à Gisele de Moura Freitas, Felipe Campanuci, Irene Freitas, Núbia de Santana Brasileiro, Carlos Henrique Gomes Pedrosa e Thamires Brasileiro Pedrosa pelo amor e pelo carinho ao longo dos anos.

Aos nossos amores e amigos, que sempre nos ergueram em momentos difíceis e que nos trazem muitas alegrias. Um agradecimento especial à Letícia Leal, Uddhava Bragança, Matheus Lima, Antonio Rocha, Arthur Prado, Karen Almeida, Ana Carolina Cazeiro e Yohana Piacesi, presentes que a vida e a UFRJ nos proporcionaram.

Por fim, agradecemos ao ensino público gratuito e de qualidade, que nos acompanhou desde o ensino médio no Colégio Pedro II e Instituto Federal de Química (IFRJ), até o ensino superior na Universidade Federal do Rio de Janeiro. Somente a educação de qualidade pode transformar vidas. Agradecemos à UFRJ, em especial a todos os professores e funcionários da Escola de Química, pela qualidade de ensino e pelo comprometimento em nos transmitir seus conhecimentos e por nos possibilitar produzi-los.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

INFLUÊNCIA DA CINÉTICA QUÍMICA E DO CONTROLE E INSTRUMENTAÇÃO NA SEGURANÇA DE PROCESSOS: ESTUDO DE CASO

Letícia Freitas Pereira
Thiago Henrique Brasileiro Pedrosa

Julho, 2022

Orientador: Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

A segurança de processos caracteriza-se como um campo de estudos essencial para a indústria química, uma vez que é responsável por evitar acidentes e mitigar riscos e, dessa forma, é capaz de não somente evitar danos físicos aos indivíduos e patrimônios, mas também aumentar a produtividade na indústria. Ainda, pode-se dizer que a segurança de processos é um campo de estudos multidisciplinar e colaborativo, uma vez que a complexidade dos processos químicos inclui uma diversidade de áreas de estudo que, em conjunto, são capazes de promover a transformação química ou física desejada. Em especial, o controle e instrumentação de processos e a cinética química e reatores apresentam-se como duas áreas da engenharia química que possuem uma relação bastante próxima à segurança de processos. O presente trabalho realizou o estudo de caso do acidente ocorrido na planta da empresa *T2 Lab Inc*, em 2007, no estado da Flórida, nos Estados Unidos. Em tal processo, era realizada a produção do composto denominado tricarbonil metilciclopentadienil em um reator batelada que possuía um sistema de resfriamento, uma vez que o processo envolve reações exotérmicas. No entanto, no dia 19 de dezembro de 2007, verificou-se uma falha no sistema de resfriamento do reator, que culminou no descontrole térmico da reação, gerando uma grande sobrepressão no sistema e, conseqüentemente, a explosão do reator. Especialmente no caso de reações exotérmicas, é essencial que o sistema de controle de temperatura esteja bem projetado, de forma que em situações de aumento repentino da mesma, o sistema seja capaz de retorná-la ao seu valor de *setpoint* e, com isso, evitar a ocorrência de reações *runaway*. Em termos de instrumentação de processos, é vital que seja realizado o dimensionamento adequado dos equipamentos de alívio de pressão, de forma a evitar sobrepressão no reator. Além disso, é essencial que seja realizado o estudo da cinética de reação, de forma a se compreender todas as possibilidades de reações paralelas e suas conseqüentes alterações nas variáveis do processo e, com isso, permitir que dimensionamento dos equipamentos seja realizado considerando tais cenários. O presente trabalho desenvolveu, ainda, o estudo de caso deste acidente sob a ótica do Sistema de Gerenciamento Baseado em Riscos (RBPS), indicando os elementos do mesmo que falharam, como por exemplo a Identificação de Perigos e Análises de Riscos, Gestão de Mudanças, Cultura de Segurança de Processos, dentre outros. Por fim, foram realizadas recomendações acerca de práticas que poderiam evitar a ocorrência de tal acidente, tais como o desenvolvimento prévio de um HAZOP, adição de mais uma camada de proteção por meio da implementação do Sistema de Instrumentado de Segurança, dentre outros.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| I. INTRODUÇÃO | 11 |
| II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 16 |
| II.1. Cinética Química e Reatores..... | 16 |
| II.1.1. Reatores | 17 |
| II.1.2. Reações químicas | 20 |
| II.1.3. Reações <i>runaway</i> | 21 |
| II.1.4. Exemplos de acidentes..... | 23 |
| a) Seveso | 23 |
| b) Bophal..... | 25 |
| II.2. Controle e Instrumentação de Processos | 27 |
| II.2.1. Elementos de Medição..... | 28 |
| a) Sensores | 28 |
| b) Transmissores | 29 |
| II.2.2. Válvulas..... | 29 |
| II.2.3. Controladores | 30 |
| a) Modo Proporcional | 32 |
| b) Modo Integral | 33 |
| c) Modo Derivativo..... | 34 |
| II.2.4. Malhas de Controle..... | 36 |
| a) Controle por Realimentação (“ <i>Feedback Control</i> ”)..... | 36 |
| b) Controle por Antecipação (“ <i>Feedforward Control</i> ”)..... | 38 |
| c) Controle em Cascata | 38 |
| II.2.5. Acidente <i>BP Texas City</i> | 41 |
| III. SEGURANÇA DE PROCESSOS BASEADA EM RISCOS..... | 44 |
| III.1. 1º Pilar: Comprometimento com a Segurança de Processos | 46 |
| III.2. 2º Pilar: Compreensão dos Perigos e Riscos | 48 |

| | |
|--|----|
| III.3. 3º Pilar: Gerenciamento de Riscos | 52 |
| III.4. 4º Pilar: Aprender com a Experiência | 55 |
| IV. ESTUDO DE CASO: T2 LABORATORIES, INC. | 57 |
| IV.1. Descrição | 57 |
| IV.2. Reação de produção de MCMT | 63 |
| IV.3. Processo Produtivo | 66 |
| IV.4. Análise do Acidente | 68 |
| IV.4.1. Cinética química e Reatores | 70 |
| a) Discussão | 70 |
| b) Recomendações | 74 |
| IV.4.2. Controle e Instrumentação de Processos | 76 |
| a) Discussão | 76 |
| b) Recomendações | 79 |
| V. CONCLUSÃO | 85 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 89 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Exemplos de acidentes de processo ocorridos nas últimas décadas no mundo. | 13 |
| Figura 2: Evolução das estratégias de segurança de processo e prevenção de acidentes. | 14 |
| Figura 3: Fluxograma típico de processo químico. | 16 |
| Figura 4: Diagrama de um reator contínuo de tanque agitado (CSTR)..... | 18 |
| Figura 5: Diagrama de um reator tubular de fluxo pistonado (PFR)..... | 18 |
| Figura 6: Diagrama de um reator batelada. | 19 |
| Figura 7: Representação gráfica de uma reação runaway (calor gerado versus temperatura). 22 | |
| Figura 8: Sistema de armazenamento de carbaril pela empresa UCIL..... | 25 |
| Figura 9: Reação do metil isocianato com a água. | 26 |
| Figura 10: Formação do trimetil-isocianato a partir do metil isocianato. | 26 |
| Figura 11: Esquemático do funcionamento de um elemento de medição. | 28 |
| Figura 12: Esquemático do funcionamento de válvulas de falha fechada e falha aberta. | 30 |
| Figura 13: Esquemático do controle de nível de um tanque hipotético..... | 31 |
| Figura 14: Variação do nível do tanque e da vazão de alimentação de fluido ao longo do tempo com a utilização de controlador do tipo on-off..... | 31 |
| Figura 15: Variável controlada ao longo do tempo para controladores proporcional e proporcional-integral. | 34 |
| Figura 16: Variável controlada ao longo do tempo para controladores proporcional-integral e proporcional-integral-derivativo..... | 36 |
| Figura 17: Diagrama esquemático de um controlador por realimentação..... | 37 |
| Figura 18: Diagrama de blocos de controle por realimentação. | 37 |
| Figura 19: Diagrama esquemático de controle por antecipação..... | 38 |
| Figura 20: Diagrama de blocos de controle em cascata. | 39 |
| Figura 21: Esquemático do controle em cascata em um reator exotérmico. | 40 |
| Figura 22: Seção de refinado da Unidade de Isomerização da refinaria da British Petroleum Texas City (BP). | 41 |
| Figura 23: Modelo de Segurança de Processo Baseado em Riscos do CCPS (RBPS). | 45 |
| Figura 24: Ilustração do “nós” para elaboração de HAZOP para um processo de diluição de uma solução de hidróxido de sódio. | 50 |
| Figura 25: Impacto da explosão do reator nas comunidades próximas à planta da T2 Lab..... | 58 |
| Figura 26: Incêndio nas dependências da planta da empresa T2 Lab. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 27: Fotografia aérea da empresa T2 Lab. em 20 de dezembro de 2007..... | 60 |
| Figura 28: Sala de Controle da T2 Lab. após o acidente..... | 60 |
| Figura 29: Destroços do topo do reator encontrado nas redondezas próximo à planta da T2 Lab após a ocorrência da explosão. | 61 |
| Figura 30: Trailer da empresa de caminhões próximo à T2 Lab. após acidente. | 61 |
| Figura 31: Reação de separação do dímero de metilciclopentadieno via aquecimento e posterior reação de metalação do mesmo a partir de sódio metálico..... | 63 |
| Figura 32: Ataque nucleofílico o ciclopentadieno..... | 64 |
| Figura 33: Formação do híbrido de ressonância após retirada do hidrogênio do carbono com hibridização sp^3 no ciclopentadieno. | 64 |
| Figura 34: Reação de substituição do íon de sódio pelo íon de manganês no metilciclopentadieno de sódio, produzindo o dimetilciclopentadieno de manganês e o cloreto de sódio..... | 65 |
| Figura 35: Reação de carbonilação do metilciclopentadieno por meio da inserção de gás monóxido de carbono sob pressão..... | 65 |
| Figura 36: Esquemático do reator utilizado para produção de MCMT na T2 Lab. | 66 |
| Figura 37: Célula utilizada pela CSB para os testes laboratoriais de produção de MCMT com a fórmula da batelada da T2 Lab. | 72 |
| Figura 38: Aumento exponencial de pressão e temperatura característico da reação entre sódio e diglima. | 73 |
| Figura 39: Aumento exponencial de pressão e temperatura característico da reação da fórmula da batelada usual da T2 Lab. | 73 |
| Figura 40: Tela do sistema utilizado para a operação do processo de produção do MCMT pela T2 Lab. | 79 |
| Figura 41: Esquemático da função de controle e função de segurança do processo para um exemplo de processo de separação. | 81 |
| Figura 42: Equipamento empregado para o desenvolvimento do método Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST)..... | 82 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Reações químicas da desidratação do etanol..... | 21 |
| Tabela 2: Palavras guias utilizadas na elaboração do HAZOP e seus significados. | 51 |
| Tabela 3: Correlações entre parâmetros, palavras-guias e desvios utilizados na elaboração do HAZOP..... | 51 |
| Tabela 4: Exemplo do estudo do parâmetro “fluxo” para elaboração de HAZOP de um processo de diluição de uma solução de hidróxido de sódio..... | 51 |

NOMENCLATURA

| | |
|--------------|---|
| CSB | <i>Chemical Safety and Hazard Investigation Board</i> |
| PSM | <i>Process Safety Management</i> |
| RBPS | <i>Risk Based Process Safety</i> |
| CSTR | <i>Continuous-stirred tank reactor</i> |
| PFR | <i>Plug Flow Reactor</i> |
| UCIL | <i>Union Carbide India Limited</i> |
| MIC | Metil isocianato |
| UCC | <i>Union Carbide Corporation</i> |
| CV | <i>Controlled Variable</i> |
| MV | <i>Manipulated Variable</i> |
| DV | <i>Disturbance Variable</i> |
| LC | <i>Level controller</i> |
| LT | <i>Level transmissor</i> |
| P | Proporcional |
| I | Integral |
| D | Derivativo |
| PD | Proporcional-Derivativo |
| PID | Proporcional-Integral-Derivativo |
| BP | <i>British Petroleum Texas City</i> |
| CCPS | <i>Center for Chemical Process Safety</i> |
| AIChE | <i>American Institute of Chemical Engineers</i> |
| SGSO | Sistema de Gestão da Segurança Operacional |
| ANP | Agência Nacional de Petróleo |
| PSOE | Programa de Segurança Operacional |
| ANAC | Agência Nacional de Aviação Civil |
| APR | Análise Preliminar de Riscos |
| HAZOP | <i>Hazard and Operability Study</i> |
| JFRD | <i>Jacksonville Fire and Rescue Department</i> |
| MCMT | Metilciclopentadienil-tricarbonil-manganês |
| AFD | <i>Advanced Fuel Development Technologies, Inc.</i> |

| | |
|---------------|---|
| MCPD | Metilciclopentadieno |
| EPCRA | <i>The Emergency Planning and Community Right-to-Know Act</i> |
| SERC | <i>State Emergency Response Commission</i> |
| LEPCs | <i>Local emergency planning committees</i> |
| EHSs | <i>Extremely Hazardous Substances</i> |
| CRW | <i>Chemical Reactivity Worksheet</i> |
| NOAA | <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i> |
| SIS | <i>Safety Instrumented System</i> |
| DIERS | <i>Design Institute for Emergency Relief Systems</i> |
| ARSST | <i>Advanced Reactive System Screening Tool</i> |
| MKOPSC | <i>Mary Kay O'Connor Process Safety Center</i> |
| TCDD | 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina |

I. INTRODUÇÃO

A garantia de uma operação segura é um fator crítico para indústrias químicas, em especial quando se considera a possibilidade de danos à vida, ao meio ambiente e aos ativos físicos da planta (VENKIDASALAPATHY & KRAVARIS, 2020). O desenvolvimento de um processo químico envolve o gerenciamento de uma multiplicidade de fatores, dentre eles o dimensionamento adequado dos equipamentos, o estudo minucioso da cinética química do processo (caso o mesmo envolva reações químicas), o estabelecimento das malhas de controle e da instrumentação adequadas, a implementação da gestão do sistema de segurança de processos, a realização da manutenção dos equipamentos, dentre diversas outras atividades necessárias ao bom funcionamento da operação.

Devido às particularidades envolvidas em um processo químico, os riscos de ocorrência de acidentes tornam-se latentes. Diversas variáveis devem ser monitoradas simultaneamente para que a operação seja conduzida de forma adequada e segura. Dessa forma, o gerenciamento da segurança de processos configura-se como essencial para o desenvolvimento pleno da indústria química, sendo estritamente necessário que esta esteja bem estabelecido na organização.

Um dos fatores críticos à segurança de processos, responsável pela ocorrência de inúmeros acidentes, refere-se à estabilidade química. A utilização de substâncias consideradas perigosas configura-se como uma característica intrínseca à indústria química e, portanto, sob determinadas condições, é possível que reações indesejadas ocorram, gerando risco de explosão, incêndio e emissão de produtos nocivos ou tóxicos (AGOSTINI, 2006). De acordo com estudo realizado pela *U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board* (CSB) em 2009, foram identificados cerca de 167 acidentes severos resultantes de reações químicas descontroladas, entre os anos de 1980 e 2001. É importante mencionar que como a CSB não investiga a totalidade de acidentes de segurança de processos, é possível supor que o número de acidentes no intervalo de tempo analisado seja superior a 167.

Em especial, as reações descontroladas, também denominadas reações *runaway*, caracterizam-se como um grande desafio da indústria química, pois podem muitas vezes gerar uma série de efeitos indesejados, tais como o descontrole térmico e a sobrepresão no reator, este último podendo culminar até mesmo na ruptura do equipamento. Caso materiais inflamáveis estejam presentes no sistema, a ruptura do reator poderá resultar em um incêndio

ou explosão de grande magnitude. Além disso, a presença de materiais tóxicos, por sua vez, pode promover a formação de uma nuvem tóxica (AGOSTINI, 2006).

Ainda, é importante mencionar que reações descontroladas não ocorrem somente em reatores, mas também podem se desenvolver em tanques de estocagem, colunas de destilação, refervedores, evaporadores e tubulações. Dessa forma, muitos estudos já foram realizados com o objetivo de se compreender com mais detalhes os principais fatores contribuintes de reações químicas descontroladas, porém o principal obstáculo se refere ao estabelecimento de parâmetros cinéticos como função da temperatura, concentração e conversão (PASMAN, 2015).

Além do conhecimento da reação química envolvida no processo, é essencial que os equipamentos empregados estejam projetados adequadamente. Em especial, pode-se destacar a importância dos reatores, peça central dos processos que envolvem transformação química. Assim, deve-se assegurar que o mesmo possua todas as especificações adequadas à reação que será desenvolvida em seu interior, como por exemplo, possuir ao menos a mínima espessura de parede requerida que suporte a maior pressão que o sistema poderá atingir, não haver reatividade entre o material do reator e as espécies que estão no interior do mesmo, dentre outros. Pode-se citar, ainda, a necessidade da instrumentação empregada no processo ser projetada adequadamente. Por exemplo, é essencial que os instrumentos utilizados no alívio de pressão do sistema estejam funcionando corretamente para que o processo se desenvolva de maneira segura.

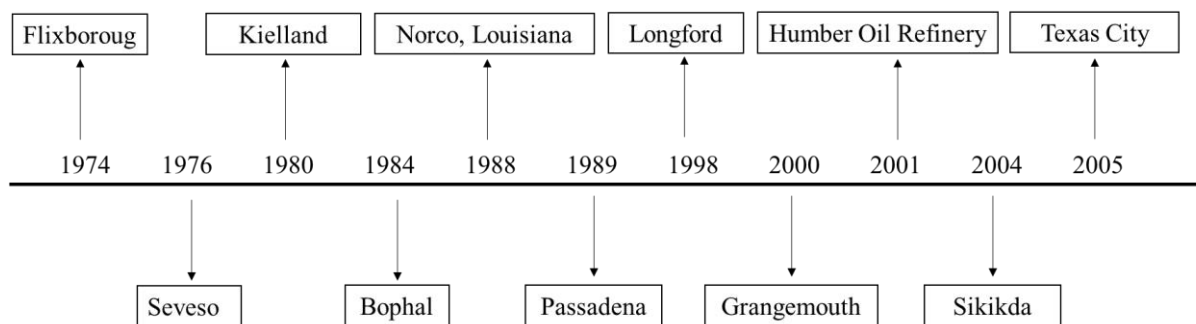
Apesar de nos últimos 20 anos os índices de segurança nas indústrias químicas terem evoluído comparativamente a outros tipos de indústria, sabe-se que tal evolução está relacionada principalmente à segurança ocupacional, o que não necessariamente abrange a gestão de segurança de processos e da prevenção dos grandes acidentes (RSE, 2022). Segundo OLIVEIRA (2007), a segurança ocupacional se refere às questões relacionadas a acidentes de trabalho mais típicos, tais como quedas, choques, atropelamentos, dentre outros, ao passo que a segurança de processos se refere à acidentes causados por falhas na integridade dos equipamentos de processo, como por exemplo rupturas, vazamentos ou descontroles operacionais, que podem culminar na perda de contenção de produtos perigosos e, conseqüentemente, incêndios, explosões ou intoxicações.

A ocorrência de grandes acidentes na indústria química evidenciou que a Gestão de Segurança de Processos (“*Process Safety Management*” - PSM) não tem sido tão efetiva quanto à de segurança ocupacional. Assim, a temática da PSM se tornou cada vez mais relevante

mundialmente, o que pode ser verificado por meio da implementação de novas regulamentações acerca do tema, novas iniciativas das organizações, novas normas nacionais e internacionais, dentre outros (RSE, 2022).

A Figura 1 ilustra uma linha do tempo com os principais acidentes da indústria química ocorridos entre os anos de 1974 e 2005 e que marcaram a história da segurança de processos devido a sua severidade. Tais eventos foram responsáveis por provocar ações reguladoras relacionadas à Gestão de Segurança de Processos mundialmente, como por exemplo a diretiva de Seveso 1, estabelecida na Europa na década de 80. A mesma teve por objetivo promover uma harmonização na comunicação e troca de informações entre a indústria, as autoridades públicas e a população sobre os potenciais riscos associados ao processo produtivo das empresas (OTWAY & AMENDOLA, 1989).

Figura 1: Exemplos de acidentes de processo ocorridos nas últimas décadas no mundo.



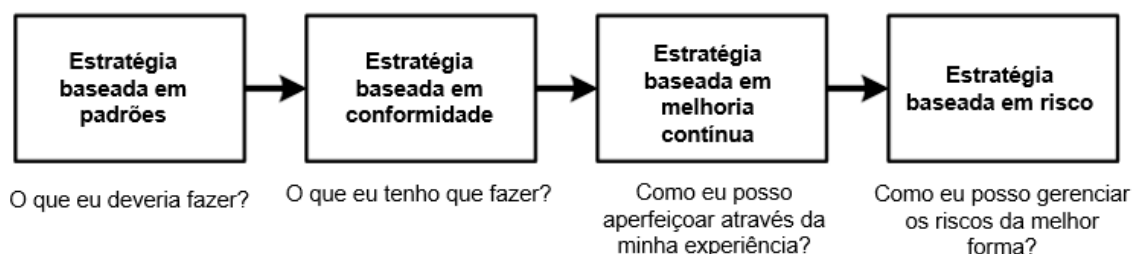
Fonte: Adaptado de (RSE, 2022).

Conforme verificado, a ocorrência de acidentes graves na indústria química trouxe cada vez mais à tona a temática da segurança de processos como central ao desenvolvimento da indústria química. Assim, o gerenciamento da segurança de processos é empregado com o objetivo de reduzir riscos e aprimorar a performance industrial. As práticas de segurança de processos, bem como os sistemas formais de gerenciamento têm sido cada vez mais aplicados nas empresas, sendo necessário que o Estado exerça controle para que tais práticas sejam de fato implementadas na organização.

Ao longo dos anos, diversas estratégias para lidar com o gerenciamento de riscos do processo foram desenvolvidas pelas indústrias, conforme pode-se verificar na Figura 2. Em especial, destaca-se a abordagem da Segurança de Processos Baseada em Riscos (“*Risk Based Process Safety*” - RBPS). Nela, considera-se que nem todos os perigos e riscos em uma operação são iguais e, portanto, a distribuição de recursos é realizada de forma a concentrar

esforços em perigos e riscos mais latentes. Assim, evita-se o direcionamento de uma quantidade exagerada de recursos para o gerenciamento de atividades de baixo risco.

Figura 2: Evolução das estratégias de segurança de processo e prevenção de acidentes.



Fonte: Adaptado de (CCPS, 2007).

Assim, o RBPS tem como principal propósito auxiliar as organizações na implementação do gerenciamento de segurança de processos de uma forma mais efetiva, por meio de diretrizes que fornecem métodos e ideias de como projetar um sistema de gerenciamento eficiente, corrigir possíveis falhas e aperfeiçoar sistemas já estabelecidos.

O entendimento do risco associado a uma atividade requer uma reflexão acerca dos seguintes questionamentos: “o que pode dar errado?”, “o quão ruim pode ser?” e “com que frequência pode ocorrer?”. A partir das respostas a tais questionamentos, a empresa poderá decidir quais ações devem ser tomadas de forma a eliminar, reduzir ou controlar os riscos envolvidos no processo (CCPS, 2007).

É importante mencionar que apesar da segurança de processos ser essencial ao bom andamento do processo químico, a mesma por muitos anos não foi considerada como uma disciplina obrigatória nos currículos dos cursos de graduação de engenharia química nos Estados Unidos. Em alguns casos, a disciplina poderia até mesmo ser ofertada, mas somente como eletiva e, dessa forma, a aprendizagem sobre segurança de processos na graduação era dependente do interesse e disponibilidade do aluno.

Em especial, pode-se destacar a temática de estabilidade química, que devido ao explicitado, não possuía sua importância evidenciada durante a graduação. No entanto, a ocorrência de uma série de acidentes relacionados às reações químicas descontroladas trouxe à tona discussões mais consistentes sobre a implementação da segurança de processos como disciplina obrigatória durante a graduação em engenharia química.

Dessa forma, respaldando-se na grande relevância da temática da segurança de processos na indústria química, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver a análise do

acidente ocorrido na empresa *T2 Lab. Corporation* em termos de cinética e controle e, em especial, realizar a análise crítica do acidente sob a ótica do RBPS. Por fim, serão recomendadas alterações que, caso tivessem sido empregadas, poderiam evitar a ocorrência do acidente.

A metodologia empregada na condução do presente trabalho baseou-se em duas principais atividades: a revisão bibliográfica dos subtemas mais relevantes ao trabalho e o desenvolvimento do estudo de caso referente ao acidente de segurança de processos ocorrido na empresa *T2 Lab. Corporation*. O acidente foi descrito e analisado sob a ótica da gestão de segurança de processos preconizada pelo RBPS, além de sob os conceitos de controle e instrumentação e de cinética química e reatores.

Assim, a estrutura do trabalho subdividiu-se em cinco capítulos, sendo estes relacionados à introdução sobre a temática, revisão bibliográfica dos subtemas relevantes, desenvolvimento do estudo de caso e conclusão. No presente capítulo, a motivação do estudo foi introduzida, de forma a evidenciar a relevância da pesquisa realizada e a contextualização necessária ao leitor. O Capítulo II apresentou temáticas relacionadas ao controle e instrumentação de processos e à cinética química e reatores, ao passo que o Capítulo III tratou acerca do estudo do sistema de gerenciamento de segurança de processos RBPS. Em seguida, no Capítulo IV desenvolveu-se efetivamente o estudo de caso do acidente ocorrido na empresa *T2 Lab*, por meio da descrição e análise do acidente e posterior recomendações. Por fim, o Capítulo V apresentou as conclusões geradas pelo desenvolvimento do presente estudo, bem como sugestões para trabalhos futuros.

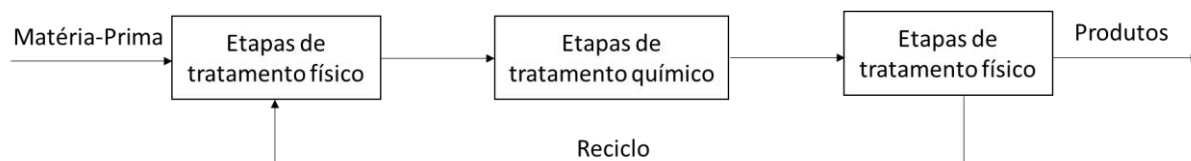
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Cinética Química e Reatores

O campo de estudo da Cinética Química e Reatores está relacionado principalmente ao estudo da velocidade das reações químicas e aos fatores que influenciam na formação de um determinado produto de interesse. O conhecimento dos mecanismos reacionais é fundamental para uma melhor compreensão acerca da otimização, rendimento e dos potenciais riscos associados à reação. Dessa forma, pode-se dizer que o sucesso ou o fracasso de um processo industrial está diretamente relacionado à seleção de um sistema de reação adequado, que funcione da maneira mais eficiente e segura possível (FOGLER, 2014).

Em um processo industrial, diversas etapas são percorridas para a obtenção econômica do produto desejado a partir da seleção da matéria-prima adequada e de uma sucessão de etapas de tratamento (LEVENSPIEL, 1998). A Figura 3 exemplifica um típico fluxograma de processo industrial.

Figura 3: Fluxograma típico de processo químico.



Fonte: Adaptado de LEVENSPIEL (1998).

Conforme pode-se verificar, o fluxograma típico de um processo pode possuir também etapas de tratamento físico que ocorrem antes e depois do tratamento químico. Os processos que antecedem as etapas de tratamento químico são conhecidos como *upstream* e se referem à realização do tratamento e condicionamento da matéria-prima antes de sua entrada no reator. Tal etapa pode compreender, por exemplo, os processos de moagem, desidratação, separação, filtração, dentre outros (OLIVEIRA, 2017). Por outro lado, os processos denominados *downstream* são aqueles que ocorrem após a reação química e são responsáveis pela purificação e tratamento dos produtos formados. Pode-se citar como exemplo de processos *downstream* as etapas de filtração, adsorção, destilação, dentre outros (CRUZ, 2021).

A etapa de tratamento químico, por sua vez, caracteriza-se pela ocorrência da reação química, esta considerada o “coração” do processo, e ocorre no equipamento denominado vaso de reação ou reator (OLIVEIRA, 2017). Os engenheiros químicos são os profissionais responsáveis pelo desenvolvimento, operação e controle de tais equipamentos, que possuem como principal finalidade a obtenção de produtos com a qualidade previamente especificada a partir de uma série de condições controladas. Tais equipamentos devem ser capazes de suportar as pressões e temperaturas do sistema, além de proporcionar transferências de calor e de massa eficientes e seguras (SANTOS, 2002).

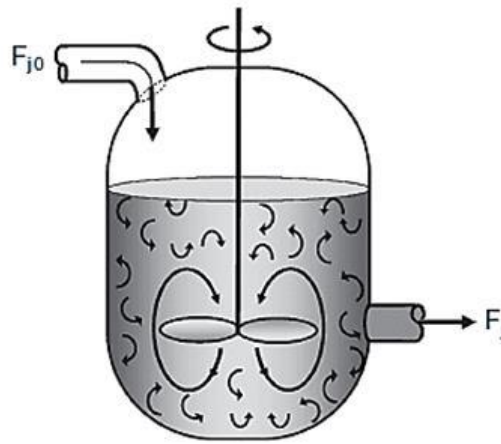
II.1.1. Reatores

Devido à especificidade de cada processo químico industrial, faz-se necessário a utilização do tipo de reator adequado a cada caso. Os reatores podem ser classificados quanto ao tipo de processo químico como contínuos ou descontínuos (este último também denominado processo batelada), ou ainda categorizados conforme a natureza das fases existentes, isto é, como reator homogêneo ou heterogêneo (SANTOS, 2002).

Em um processo contínuo, por exemplo, os reatores frequentemente são operados em regime estacionário, sendo que os principais tipos utilizados industrialmente são o reator contínuo de tanque agitado (“*Continuous-stirred tank reactor*” - CSTR) e o reator tubular (“*Plug-flow reactor*” - PFR) (FOGLER, 2014).

O reator CSTR é amplamente empregado na indústria, em especial para o desenvolvimento de reações em fase líquida. Este é projetado de forma a não permitir grandes variações em parâmetros-chave de processo, tais como temperatura, concentração e taxa de reação, o que permite que em qualquer ponto do reservatório cada um destes parâmetros possua valores similares. Considerando um sistema contínuo de produção, conforme os reagentes são inseridos no tanque, a reação é desenvolvida e os produtos são retirados do sistema (MORAIS, 2015). A Figura 4 ilustra esquematicamente um reator do tipo CSTR.

Figura 4: Diagrama de um reator contínuo de tanque agitado (CSTR).



Fonte: (FOGLER, 2014).

Por sua vez, o reator PFR é mais utilizado para misturas gasosas e os reagentes são consumidos continuamente à medida que fluem pelo seu comprimento (MORAIS, 2015). A Figura 5 ilustra este tipo de vaso reacional.

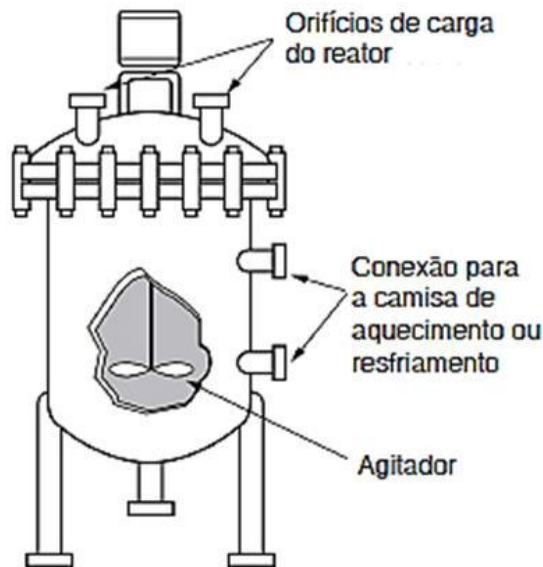
Figura 5: Diagrama de um reator tubular de fluxo pistonado (PFR).



Fonte: (FOGLER, 2014).

Por outro lado, no caso de processos que ocorrem de forma descontínua, emprega-se o reator do tipo batelada. Em geral, trata-se de reações em menor escala quando comparado à processos contínuos e o produto final é de alto valor agregado (FOGLER, 2014), como é o caso das especialidades químicas, por exemplo. A Figura 6 ilustra esquematicamente um exemplo de reator batelada (“*Batch-stirred tank reactor*” - BSTR).

Figura 6: Diagrama de um reator batelada.



Fonte: (FOGLER, 2014).

Este reator caracteriza-se por não possuir saídas de produtos e entradas de reagentes durante a ocorrência da reação (MORAIS, 2015). Dessa forma, os reagentes são alimentados ao reator, os sistemas de controle atuam mantendo as variáveis de processo a serem controladas em seu valor de *setpoint* e, após o término da reação, os produtos são retirados do sistema. Por fim, realiza-se uma limpeza do equipamento para que este possa receber a próxima carga reacional.

Pode-se citar como vantagens associadas ao emprego de reatores batelada a flexibilidade na produção de compostos mais específicos (tais como especialidades químicas), o baixo custo do equipamento e a facilidade de controle da operação (OLIVEIRA, 2017). Por outro lado, apresentam-se como desvantagens o alto custo relacionado à mão de obra, a dificuldade em manter as especificações de produto idênticas entre bateladas distintas e a dificuldade de produção em grande escala (FOGLER, 2014).

O tempo de reação é um dos principais parâmetros que garantem o sucesso da conversão de reagentes em produtos em um reator batelada (MORAIS, 2015). Isto é, quanto maior o tempo de residência dos reagentes no interior do reator, maior a quantidade de produto formado. Assim, a formação de produto cessará apenas quando existir o consumo total dos reagentes ou até que o equilíbrio da reação seja atingido (FOGLER, 2014). Dessa forma, pode-se dizer que a conversão é uma função do tempo que os reagentes permanecem no interior do reator,

conforme mostrado na Equação (1), em que N_{A0} é o número de mols inicial do reagente A, X é a conversão da reação, t é o tempo, $(-r_A)$ é a velocidade de consumo do reagente A e V é o volume da mistura.

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (1)$$

II.1.2. Reações químicas

A partir de uma abordagem microscópica, a reação química corresponde ao rearranjo de átomos que têm seu estado inicial modificado, dando origem a uma nova conformação, que será o produto da reação. Para isso, deve-se ocorrer inicialmente o choque entre as moléculas e, ainda, tais colisões devem possuir a orientação correta e apresentar energia suficiente para que de fato ocorra a reação (SCHMAL, 2009).

A reação química envolve quebra de ligações entre átomos e formação de novas ligações, isto é, envolve transferência de energia, que pode ser transferida ou absorvida pela vizinhança. Em 1872, James Maxwell aborda a definição de energia como “tudo aquilo que permite uma mudança na configuração de um sistema, em oposição a uma força que resiste a esta mudança” (VIANNA, 2012).

A energia em uma reação química pode existir de diversas formas, por exemplo, como energia elétrica no processo de eletrólise ou energia luminosa na fotossíntese. No entanto, pode-se dizer que a principal forma de energia associada a uma reação química é a energia térmica.

O calor é a forma de energia em trânsito que se dá devido a um gradiente de temperatura no espaço (INCROPERA, 2014). A temperatura influencia diretamente a taxa de reação química, uma vez que esta varia exponencialmente com este parâmetro, conforme pode-se verificar na Equação (2) abaixo, denominada Equação de Arrhenius, em que K é a constante de velocidade da reação, A é o fator de frequência (ou fator pré-exponencial, que é a fração de colisões que tem energia suficiente para reagir na temperatura reacional), E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura do sistema.

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

Ao se observar acima, verifica-se que tanto a temperatura quanto a energia de ativação influenciam exponencialmente na constante de velocidade K. Ou seja, à medida que a temperatura aumenta, a constante de velocidade aumenta exponencialmente e, por outro lado, quanto maior a energia de ativação, menor será a constante de velocidade. A energia de ativação pode ser entendida como uma barreira energética que deve ser ultrapassada para que seja possível a formação dos produtos.

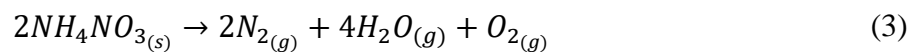
Do ponto de vista do calor de reação, a reação é dita endotérmica quando o sistema necessita absorver calor para reagir, como por exemplo no processo de desidratação do etanol (Tabela 1), que é utilizado como aditivo para aumentar o poder antidetonante na mistura com a gasolina e assim favorecer um melhor rendimento ao combustível (TABERNER, 2010).

Tabela 1: Reações químicas da desidratação do etanol.

| Reação | Equação |
|--------------|--|
| Desidratação | $Calor + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ |
| | $Calor + 2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_4)_2O + H_2O$ |
| | $Calor + (C_2H_4)_2O \rightarrow 2 C_2H_4 + H_2O$ |
| | $Calor + 3 C_2H_5OH \rightarrow 2 C_3H_6 + 3H_2O$ |
| | $Calor + 2 C_2H_5OH \rightarrow C_4H_8 + 2H_2O$ |

Fonte: Adaptado de (MAIA, 2015).

Por outro lado, a reação é considerada exotérmica quando ela gera energia e, portanto, há liberação de calor. Na prática, reações exotérmicas são mais recorrentes que reações endotérmicas. Um exemplo de reação exotérmica é a decomposição do nitrato de amônio, conforme Equação (3). O nitrato de amônio é um composto utilizado na agricultura como fertilizante, mas quando manuseado ou estocado incorretamente pode ser tornar um explosivo (PONTES, 2020).



II.1.3. Reações *runaway*

O crescimento descontrolado da temperatura em uma reação exotérmica está associado a uma maior velocidade de reação, seja a cinética da mesma de primeira, segunda ou terceira ordem. A modelagem do perfil de velocidade pode ser observada conforme descrito nas Equações (4), (5) e (6) a seguir:

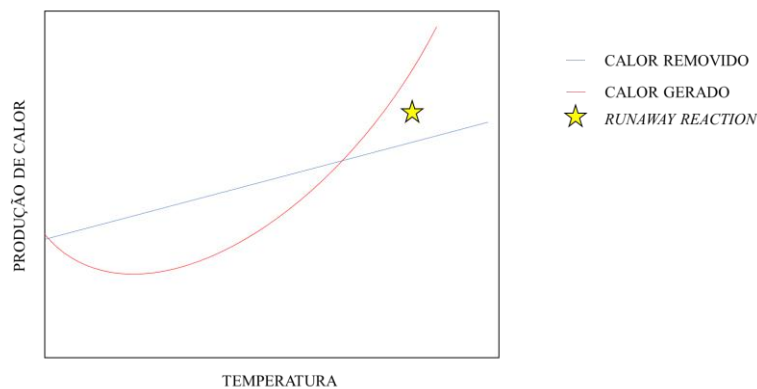
Ordem zero $r = kC_A^0 C_R^0 = k$ (4)

Primeira Ordem $r = kC_A^1$ (5)

Segunda Ordem $r = kC_A^2$ ou $kC_A C_B$ (6)

Em linhas gerais, a reação *runaway* ocorre devido ao descontrole térmico em uma reação exotérmica, em que o calor gerado excede a quantidade de calor que pode ser removido, culminando no aumento da velocidade reacional. A Figura 7 representa graficamente a reação *runaway*.

Figura 7: Representação gráfica de uma reação *runaway* (calor gerado *versus* temperatura).



Fonte: Adaptado de (ZURICH, 2012).

A curva em vermelho representa o comportamento exponencial da temperatura com a constante de velocidade da reação (conforme verificado na equação de Arrhenius anteriormente) e a reta em azul pode ser entendida como o calor removido, considerando, por exemplo, o resfriamento do sistema reacional por um fluido refrigerante em uma camisa no reator. O calor removido tem uma relação linear com a temperatura (INCROPERA, 2014) que pode ser observado na Equação (7) em que Q é a quantidade de calor trocado, U é o coeficiente global de troca térmica, A é a área de troca térmica e ΔT a diferença de temperatura entre os fluidos.

$$Q = U A \Delta T \quad (7)$$

No que tange sistemas caracterizados por reações exotérmicas, faz-se necessário mencionar a importância dos mecanismos de resfriamento. Isso porque o calor excedente gerado pela reação culmina no aumento de temperatura dos reagentes e produtos no interior do reator, o que corrobora para o aumento da taxa de reação, que cresce de maneira exponencial. Dessa forma, uma vez que a taxa de reação é aumentada, mais calor é gerado pela reação exotérmica, o que pode trazer riscos à segurança do processo. Em reações *runaway*, a partir do momento em que o controle de temperatura é perdido, o calor gerado aumenta rapidamente, fazendo com que haja pouco tempo para uma ação corretiva (ZURICH, 2012).

Em casos extremos, em que há falha dos mecanismos de controle de temperatura e de segurança de processos (em termos de válvulas de alívio, por exemplo), o calor produzido pode conduzir a uma rápida e violenta liberação de gases, culminando em uma série de efeitos, tais como o transbordamento da massa reacional ou até mesmo a ruptura do reator. Uma explosão de tamanha magnitude pode causar sérios danos físicos aos indivíduos próximos da localidade do acidente, danos ambientais (quando as substâncias envolvidas são tóxicas), além de danos econômicos e à imagem da empresa.

De acordo com Zurich (2012), as causas mais comuns que podem levar a uma reação *runaway* são o desconhecimento ou conhecimento insuficiente dos mecanismos de reação, em especial em relação aos processos químicos e termoquímicos, bem como o projeto inadequado de troca térmica no interior do reator, culminando em uma remoção de calor inadequada. Conforme pode-se verificar na Figura 7, a remoção de calor segue uma tendência linear, ao passo que a geração de calor no sistema reacional cresce exponencialmente.

II.1.4. Exemplos de acidentes

a) Seveso

Ao longo dos anos, a indústria química presenciou diversos exemplos de acidentes relacionados a reações químicas descontroladas. Em 1976, em Seveso, na Itália, ocorreu um acidente na indústria química ICMESA, pertencente à multinacional suíça *Hoffmann-La Roche*, em que um reator batelada liberou uma nuvem tóxica de gases, incluindo o composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) (CENTEMERI, 2010).

O principal objetivo da empresa Roche se baseava na produção de um herbicida, o hexaclorofeno. A síntese deste composto inclui etapas intermediárias, tal como a formação do

tetraclorofenol. Durante esta etapa de produção, uma reação inesperada ocorreu durante um final de semana, em que uma mistura de produtos químicos, provavelmente etilenoglicol e hidróxido de sódio, provocou uma reação exotérmica espontânea e o próprio calor da reação foi suficiente para a formação de produtos tóxicos e o aumento de pressão interna do sistema (CETESB, 2022).

A instalação não possuía um sistema automático de resfriamento e a fábrica estava com o efetivo de funcionários reduzido devido ao fim de semana. Dessa forma, o sistema manual de resfriamento demorou a ser acionado e a reação descontrolada desencadeou a rápida produção de gases, culminando em um aumento excessivo de pressão, suficiente para que a pressão interna do vaso excedesse a pressão máxima do disco de ruptura, direcionando os gases tóxicos para a atmosfera (CETESB, 2022).

A nuvem tóxica contaminou ao menos seis quilômetros além do ponto do acidente, incluindo uma área densamente povoada de seis municípios (MARCHI; FUNTOWICZ; RAVETZ, 2022). Em Seveso, por mais que não tenham ocorrido mortes imediatamente após o vazamento, os efeitos associados à exposição do ser humano à dioxina são severos e incluem mortes por doenças cardíacas e vasculares. Com o passar dos anos, os casos de morte por leucemia duplicaram e, além disso, triplicaram-se as ocorrências de tumores cerebrais, além do aumento em cerca de dez vezes nos casos de câncer de fígado e vesícula e na ocorrência de mortes por doenças de pele. Nos fetos, observou-se má formação congênita, o que levou as autoridades regionais a autorizarem os abortos terapêuticos de mulheres grávidas residentes na zona contaminada. Tal fato desencadeou uma série de questões político-sociais e dilemas de algumas mulheres que viviam sob uma cultura fortemente católica (CENTEMERI, 2010).

O fato principal a ser observado neste desastre é que apesar do acidente ter ocorrido em 10 de julho daquele ano, a evacuação da cidade só foi autorizada quatorze dias depois, em 24 de julho. Os habitantes da cidade eram acostumados com o odor emitido pela empresa e até mesmo a denominavam como “a fábrica dos perfumes”. A demora na tomada de ações mitigadoras à catástrofe resultou em grandes danos à saúde humana, no abatimento de milhares de animais, assim como na necessidade de remoção de alguns hectares de terra contaminada (CENTEMERI, 2010).

O desastre em Seveso foi considerado um dos maiores desastres ecológicos do mundo, o que levou a União Europeia a instaurar uma política para prevenção e controle dos perigos associados a acidentes graves envolvendo substâncias perigosas. A vulnerabilidade dos processos industriais daquela época resultou na normativa denominada Diretiva de Seveso, que

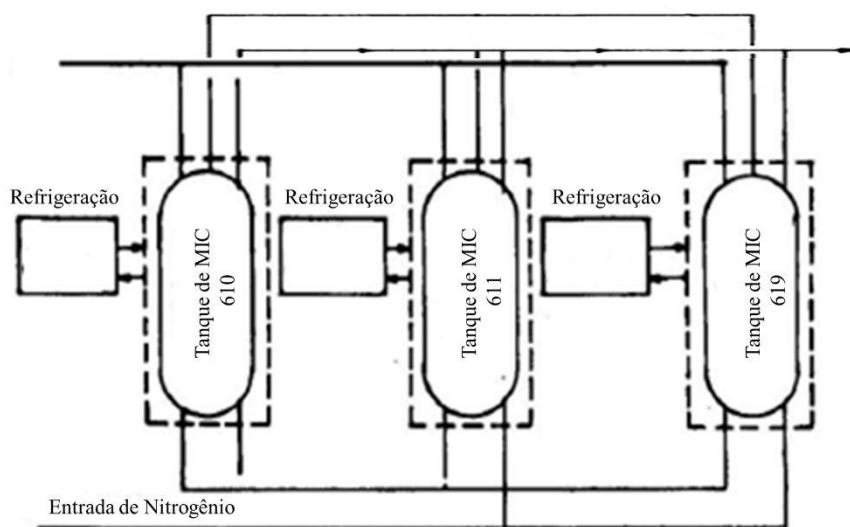
conta com regulamentos industriais mais severos quanto à segurança de processos na indústria química (MARCHI; FUNTOWICZ; RAVETZ, 2022).

b) Bophal

O desastre em Seveso não foi o único acidente provocado por reações *runaway*. Em 1984, a cidade indiana de Bophal presenciou a maior catástrofe já registrada pela história da indústria química. Este acidente foi o responsável pela morte de 5.200 pessoas, além de causar sérios danos à saúde de mais de 11.000 cidadãos (VELTRI, 2020).

O principal produto comercializado pela empresa UCIL (“*Union Carbide India Limited*”) era também um pesticida, o 1-naftil metilcarbamato, conhecido comercialmente como Carbaril. O mesmo era sintetizado a partir da reação do MIC (metil isocianato) e o α -naftol e tais reagentes eram armazenados em tanques enterrados no interior da fábrica. A Figura 8 ilustra o arranjo da distribuição do armazenamento dos reagentes (VARADARAJAN et al., 1985).

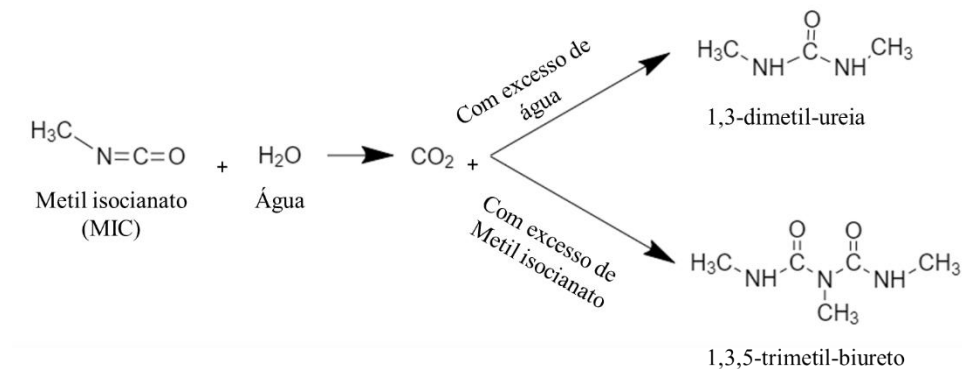
Figura 8: Sistema de armazenamento de carbaril pela empresa UCIL.



Fonte: Adaptado de (BOWONDER, 1987).

A hipótese mais aceita durante as investigações realizadas na indústria é que houve inserção de água no tanque 610, o qual continha o MIC. A reação resultante é exotérmica (Figura 9) e a liberação de calor é suficiente para favorecer o aumento no grau de agitação molecular, o que aumenta o número de colisões. Isto resultou no crescimento da velocidade da reação, dando origem a uma reação descontrolada.

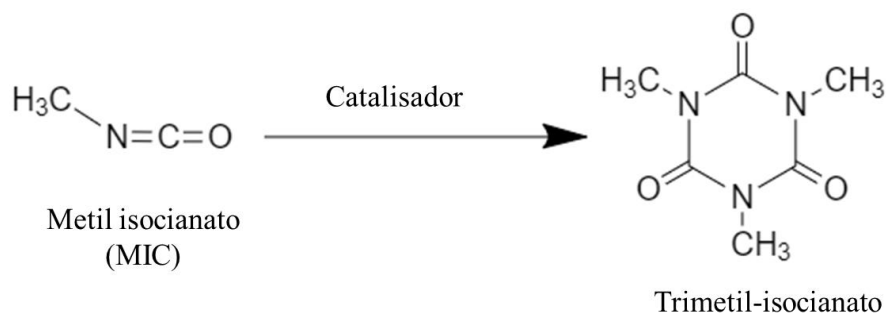
Figura 9: Reação do metil isocianato com a água.



Fonte: (VELTRI, 2020).

Além do calor liberado, um dos produtos formado é o dióxido de carbono. A formação deste gás foi suficiente para aumento na pressão do sistema e acionamento da válvula de segurança. Além disso, o metil isocianato sob alta temperaturas sofre reações auto catalíticas e auto térmicas, dando origem ao trimetil-isocianato, conforme descrito na Figura 10 (VARADARAJAN *et. al*, 1985). Assim, o tanque anteriormente utilizado para o armazenamento tornou-se um reator químico.

Figura 10: Formação do trimetil-isocianato a partir do metil isocianato.



Fonte: (VELTRI, 2020).

Na madrugada de 3 de dezembro de 1984, a alta temperatura no tanque 610 gerada pela reação *runaway* foi capaz de vaporizar o MIC, que ainda estava em estado líquido, resultando no rompimento da válvula de alívio e na liberação de gases tóxicos na atmosfera (VELTRI, 2020).

A análise e investigação do acidente em Bophal foi realizada por diversos grupos como a *Union Carbide Corporation* (UCC) e investigadores independentes e privados. Estes atribuíram a segurança de processos ineficiente como causa do acidente. De qualquer forma, pode-se dizer que o acidente em Bophal foi oriundo de negligências e falhas no sistema de gestão de segurança de processos (VELTRI, 2020).

II.2. Controle e Instrumentação de Processos

Atualmente, os requisitos de performance de processos têm se tornado cada vez mais rígidos devido a diversos fatores, tais como regulamentos ambientais e de segurança mais severos, competição mais acirrada entre empresas, bem como especificações de produtos mais minuciosas. Assim sendo, é de fundamental importância o controle adequado das variáveis de processo, de forma a permitir que o produto esteja na qualidade adequada e que a planta opere em condições seguras (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

O controle e instrumentação de processos químicos tem por objetivo manter as variáveis controladas próximas a um determinado valor desejado, denominado *setpoint*. Dessa forma, garante-se uma maior qualidade do produto, melhor monitoramento, melhor segurança do processo, uma operação mais suave e, assim, uma maior produtividade. Devido à natureza dinâmica dos processos industriais, há alterações consideráveis em variáveis de entrada do processo (por exemplo, vazão de alimentação), bem como alterações bruscas nas mesmas (por exemplo, quando um equipamento sofre um dano repentino e cessa seu funcionamento) ou alterações graduais, como desgastes físicos nos equipamentos, alterações na temperatura ambiente, dentre outros.

De uma forma geral, o controle de processos envolve três tipos de variáveis: controlada, manipulada e distúrbio. A variável controlada (“*Controlled Variable*” - CV) caracteriza-se como a variável que se deseja controlar e, dessa forma, trata-se de uma variável chave que descreve a qualidade do produto ou o desempenho do processo. A variável manipulada (“*Manipulated Variable*” - MV) é a variável de processo que será ajustada para que a CV atinja seu valor de *setpoint* e, em geral, são representadas por vazões de processos. Por fim, a variável distúrbio (“*Disturbance Variable*” - DV) se trata de uma variável de processo que pode causar um desvio na CV em relação ao seu *setpoint*.

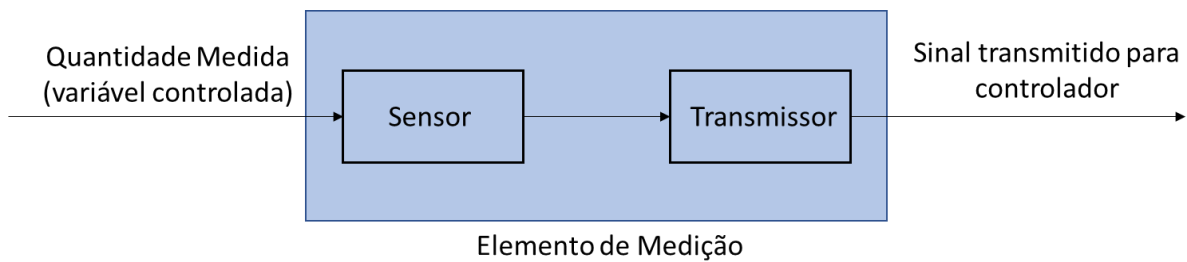
Algumas dessas variáveis podem ser medidas facilmente *online*, porém outras não, como é o caso da composição de uma corrente. Em plantas mais recentes, é bastante comum

processos altamente integrados, tornando um desafio a não propagação de distúrbios entre *sites* (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

II.2.1. Elementos de Medição

O elemento de medição de uma malha de controle é composto por um sensor e por um transmissor e é responsável pela medição da variável controlada e posterior transmissão para o controlador, este último responsável por realizar a verificação do quão distante a variável controlada está de seu *setpoint*. A Figura 11 representa o esquema geral de um elemento de medição, em que a entrada é a variável que se deseja controlar e a saída é o sinal de medição da variável controlada em sinal padrão.

Figura 11: Esquemático do funcionamento de um elemento de medição.



Fonte: Adaptado de (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

a) Sensores

Os sensores, também denominados elementos primários, exercem papel fundamental no controle de processos, uma vez que são responsáveis pela medição das variáveis. Seu funcionamento está atrelado ao princípio de medição que se baseia na variação de uma determinada propriedade físico-química. Existem diversos sensores empregados na indústria química, como, por exemplo, sensores de temperatura, nível, pressão, vazão, composição e pH (BEQUETTE, 2002).

Os sensores têm por objetivo realizar a inspeção do andamento do processo e permitir que haja um automonitoramento pelo sistema computadorizado do processo de manufatura. Como exemplo, pode-se citar o sensor de temperatura, amplamente utilizado em processos industriais. Uma vez que a temperatura afeta diretamente as propriedades do material e, conseqüentemente, a qualidade do produto final, tal parâmetro é extremamente relevante de ser

controlado. Atualmente, os sensores de temperatura comercialmente disponíveis são classificados em dois grupos: sensores de baixa temperatura e sensores de alta temperatura. Os sensores de baixa temperatura possuem uma faixa de medição entre -100°C e $+400^{\circ}\text{C}$ e utilizam materiais específicos como fósforo, semicondutores e cristais líquido. Os sensores de alta temperatura, por sua vez, apresentam uma faixa de medição entre 500°C e 2000°C e o princípio de funcionamento se baseia em radiação de corpo negro (SOLOMAN, 2010).

b) Transmissores

Transmissores, como o nome sugere, são responsáveis pela transmissão da informação, obtida pelo sensor, para os controladores. Os sinais de controle podem ser transmitidos como sinais pneumáticos ou elétricos (OGUNNAIKE; RAY, 1994). Antes da década de 1960, a transmissão de sinal era realizada quase exclusivamente via sinal pneumático, com o sinal padrão variando entre 3-15 psi. Posteriormente, no entanto, o estabelecimento de instrumentação eletrônica permitiu que o sinal elétrico ganhasse importância. Atualmente, a maioria dos instrumentos industriais analógicos possui o sinal padrão entre 4 e 20 mA (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

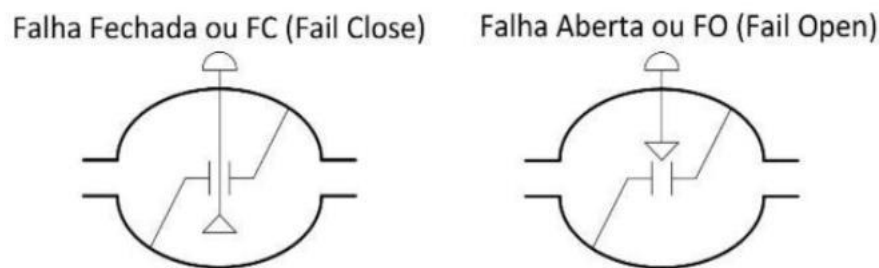
II.2.2. Válvulas

Válvulas são os exemplos mais comuns de elementos finais de controle e permitem a manipulação de uma determinada variável com o objetivo de controle da CV. Existem dois tipos principais de válvulas: solenóides e de controle. As válvulas solenóides realizam um controle *on-off*, ou seja, trabalham em duas posições: completamente aberta ou completamente fechada. As válvulas de controle, no entanto, operam de forma contínua. Dessa forma, caso a MV seja a vazão de determinada tubulação, as válvulas de controle permitem variações na abertura de válvula e, assim, diversas vazões intermediárias podem ser atingidas (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Ao se projetar uma válvula, um dos primeiros itens a ser avaliado é a ação da mesma. Quanto a esta classificação, existem dois tipos de válvulas: de ação direta (também denominada ar para abrir ou falha fechada) e de ação reversa (também denominada ar para fechar ou falha aberta). A Figura 12 representa esquematicamente o funcionamento de uma válvula de falha fechada e uma de falha aberta.

Grande parte das válvulas de controle são pneumáticas e, portanto, movem-se para cima ou para baixo de acordo com sinais de pressão de ar. Caso a adição de mais ar ao sistema permita uma maior abertura da válvula, esta é denominada “ar para abrir”. Caso a adição de ar cause uma redução na abertura da válvula, esta é denominada “ar para fechar” (OGUNNAIKE; RAY, 1994). Ou seja, considerando um exemplo em que a variável manipulada é uma vazão, uma válvula de ação direta causará um aumento da vazão a partir do aumento do sinal de controle. Por outro lado, uma válvula de ação reversa causará uma redução na vazão a partir do aumento do sinal de controle.

Figura 12: Esquemático do funcionamento de válvulas de falha fechada e falha aberta.



Fonte: (SOUZA, 2020).

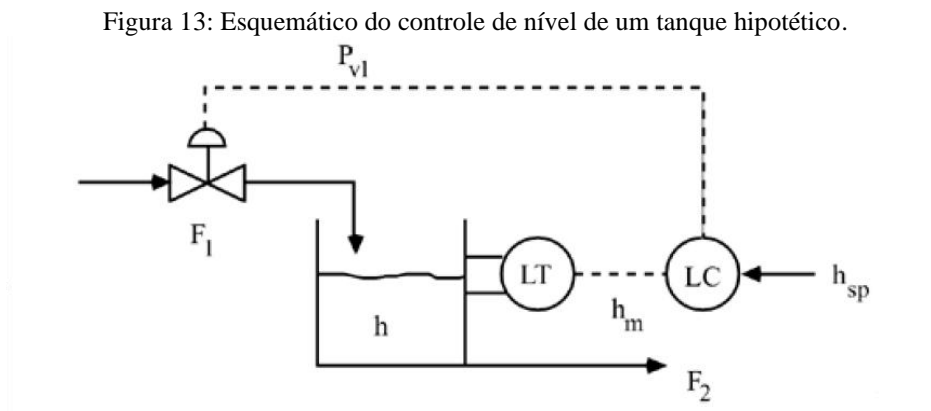
Ainda, é importante mencionar a necessidade da escolha do tipo de válvula adequada em termos de segurança de processos. Considerando um cenário de falha ou corte no suprimento de energia, a depender de onde a válvula esteja posicionada no processo, será seguro que a mesma fique completamente fechada ou aberta nessas condições (OGUNNAIKE; RAY, 1994). Por exemplo, uma válvula que seja responsável pela entrada de água de resfriamento na camisa de um reator exotérmico deve necessariamente ser de falha aberta, de forma a permitir que se mantenha o resfriamento do reator em caso de perda de sinal de controle.

II.2.3. Controladores

Os controladores são subdivididos em dois grupos: controladores *on-off* e controladores contínuos, sendo este último mais relevante para o escopo do presente trabalho. Controladores *on-off* são projetados para serem acionados ou desligados a partir de um determinado valor da variável controlada. Possuem como vantagens sua simplicidade e baixo valor comercial, porém apresentam as desvantagens de serem pouco eficientes quando comparados aos controladores

contínuos e provocarem um desgaste intenso dos atuadores (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

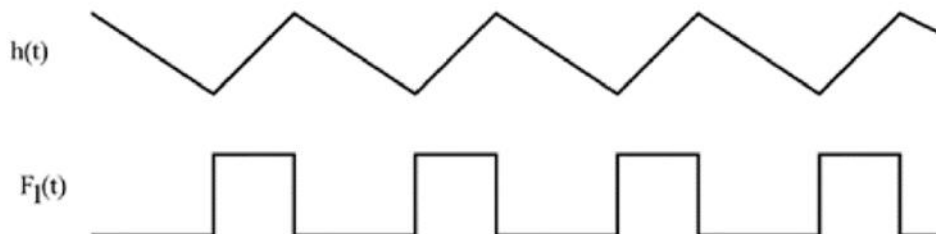
A Figura 13 representa o esquema de controle de nível (h) por meio da variável manipulada F_1 (vazão de alimentação do tanque), em que LC significa “*level controller*” (controlador de nível), LT representa “*level transmissor*” (transmissor de nível), h_m representa a altura medida e h_{sp} representa o valor de *setpoint* para a altura.



Fonte: (BEQUETTE, 2002).

Considerando que o controlador do esquemático acima seja do tipo *on-off*, pode-se verificar na Figura 14 a resposta da variável manipulada quando o nível do tanque se aproxima dos valores mínimo e máximo permitidos. Quando o nível do tanque é mínimo, o controlador é ligado e, dessa forma, a válvula que controla a vazão de entrada será aberta. Por outro lado, quando o nível do tanque atingir o valor máximo permitido, o controlador enviará o sinal à válvula para que ela se feche e, assim, a vazão de alimentação seja nula.

Figura 14: Variação do nível do tanque e da vazão de alimentação de fluido ao longo do tempo com a utilização de controlador do tipo *on-off*.



Fonte: (BEQUETTE, 2002).

É importante mencionar que o funcionamento do controlador *on-off* baseia-se no erro entre o *setpoint* (nesse exemplo, h_{sp}) e o valor medido da variável (h). Caso o erro (diferença entre o valor do *setpoint* e o valor medido) seja superior a um determinado valor positivo delta, a válvula será desligada. Por outro lado, caso o erro seja inferior ao valor de delta, a válvula será acionada. Uma vez que os processos possuem bastante ruídos, esse tipo de estratégia permite que os atuadores sofram menos desgaste.

O comportamento ilustrado pela Figura 14 pode ser descrito pelas Equações (8), (9) e (10).

$$\text{Se } h \geq h_{sp} + \delta \qquad P_{v1} = P_{v1,min} \qquad (8)$$

$$\text{Se } h \leq h_{sp} - \delta \qquad P_{v1} = P_{v1,máx} \qquad (9)$$

$$\text{Se } h_{sp} - \delta < h < h_{sp} + \delta \qquad P_{v1} = \text{valor atual } (P_{v1,min} \text{ ou } P_{v1,máx}) \qquad (10)$$

Controladores contínuos, por sua vez, são mais amplamente utilizados na indústria química, pois o sinal de controle pode assumir qualquer valor intermediário entre o valor mínimo e máximo. Controles contínuos possuem três modos distintos de atuação: proporcional, integral e derivativo.

a) Modo Proporcional

O controle proporcional se baseia em promover um sinal de controle para o elemento de atuação que seja proporcional à diferença entre o valor do *setpoint* da CV em sinal padrão e seu valor medido. Ou seja, o controlador em modo proporcional emite um sinal de controle proporcional ao erro, conforme descrito na Equação (11), em que p é o valor do sinal de controle quando não há desvio da CV em relação ao *setpoint*, K_c é o ganho proporcional do controlador (parâmetro de sintonia) e $e(t)$ é o erro entre o valor do *setpoint* da CV e o valor medido da mesma (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

$$p(t) = \underline{p} + K_c \cdot e(t) \qquad (11)$$

É importante mencionar que o controlador em modo proporcional acelera a resposta do sistema de controle, porém sempre haverá um erro em regime permanente (“offset”), ou seja, a resposta do sistema em regime permanente nunca atingirá o valor exato do *setpoint*. Devido a esta característica, controladores puramente proporcionais são empregados quando um erro em regime permanente é tolerável, como é o caso de controladores de nível, por exemplo (OGUNNAIKE; RAY, 1994).

b) Modo Integral

O sinal de controle de um controlador em modo integral é dependente da integral do erro ao longo do tempo, conforme descrito na Equação (12), em que τ_I representa o tempo integral, parâmetro de sintonia deste controlador (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

$$p(t) = \underline{p} + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* \quad (12)$$

Dessa forma, pode-se dizer que, diferentemente do modo proporcional, que considera o valor do erro no presente, o controlador em modo integral considera o acúmulo do erro do instante $t = 0$ até o momento presente. Além disso, pode-se dizer que uma das grandes vantagens do controlador em modo integral é que o mesmo é capaz de eliminar o *offset* (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004). Tal fenômeno pode ser justificado, pois, como em regime permanente os valores do erro e sinal de controle são constantes, o valor de $e(t)$ deve ser nulo para que a Equação (12) seja obedecida (valores de erros constantes e positivos levariam a uma integral do erro crescente e valores de erro constante e negativos levariam a uma integral do erro com valores decrescentes).

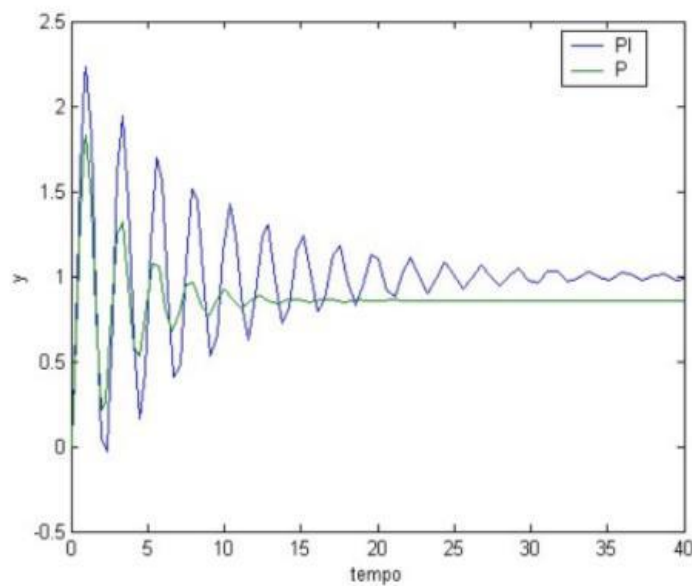
Apesar da grande vantagem de eliminação do *offset*, o modo integral torna a resposta mais oscilatória. No entanto, uma oscilação moderada na maioria dos casos é tolerável, uma vez que em geral está associada a uma resposta mais rápida (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Em geral, o controle integral não é empregado individualmente, sendo usual o uso em conjunto com o modo proporcional, caracterizando um controlador denominado Proporcional-Integral (PI). Isso ocorre, pois o modo integral não possui uma ação de controle imediata e, portanto, o erro persiste por um certo tempo até que o controle tome uma ação corretiva. O

modo proporcional, no entanto, possui ação corretiva imediata (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

A Figura 15 demonstra o comportamento da variável controlada ao longo do tempo para um degrau no *setpoint* considerando dois controladores: puramente proporcional (P) e proporcional-integral (PI). Considerando que o *setpoint* da CV é 1, verifica-se que o controlador P não atinge o *setpoint* e, portanto, apresenta *offset*. O controlador PI, no entanto, apresenta uma grande oscilação, porém o *offset* é nulo.

Figura 15: Variável controlada ao longo do tempo para controladores proporcional e proporcional-integral.



Fonte: (SOUZA, 2020).

c) Modo Derivativo

O objetivo do modo derivativo se baseia na antecipação do comportamento futuro do erro. Dessa forma, conforme descrito na Equação (13) a seguir, a saída do controlador é proporcional à derivada do erro. O valor de τ_D é um parâmetro do controlador derivativo e denomina-se tempo derivativo (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

$$p(t) = \underline{p} + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \quad (13)$$

De forma a ilustrar a vantagem associada ao emprego do modo derivativo, pode-se considerar o exemplo do aumento de temperatura em um reator. Considerando o cenário de um

aumento de 10°C em 3 minutos, se comparado ao mesmo aumento em 30 minutos, verifica-se que o primeiro caso possui um aumento mais rápido, o que poderia sinalizar, por exemplo, a ocorrência de uma reação *runaway*. Caso o sistema associado ao controle da temperatura do reator possua uma ação derivativa, as consequências seriam antecipadas e o sistema tomaria as ações corretivas para redução da temperatura (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

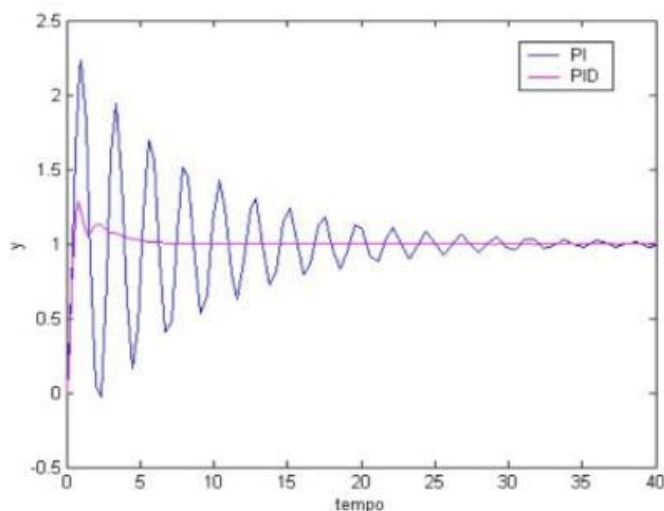
Tal ação não seria possível a partir da utilização dos modos proporcional e integral. O controlador proporcional, por exemplo, toma uma ação corretiva ao desvio na temperatura, mas não levaria em consideração a taxa em que a temperatura foi aumentada, ou seja, em que intervalo de tempo se deu a alteração da variável controlada. O controlador integral puro, por sua vez, também não possuiria uma resposta eficiente nesse caso, pois a ação corretiva dependeria da duração do desvio da temperatura (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Além disso, outra vantagem relevante associada ao modo derivativo é que como o mesmo possui uma ação de controle antecipatória, este pode auxiliar na minimização dos efeitos desestabilizadores da ação integral (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Por fim, é importante destacar que o modo derivativo não é adequado caso a medição da variável controlada seja ruidosa, ou seja, caso contenha altas frequências (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004). Isso pois, como verificado anteriormente, o sinal de controle da ação derivativa é dependente da derivada do erro no tempo. Caso a variável controlada possua flutuações de valor muito extremas, a derivada em questão acaba por não caracterizar o sistema, mas sim o ruído do processo.

A Figura 16 apresenta o comportamento da variável controlada ao longo do tempo para um degrau no *setpoint* considerando dois controladores: proporcional-integral (PI) e proporcional-integral-derivativo (PID). Considerando que o *setpoint* da CV é 1, verifica-se que o controlador PI apresenta uma grande oscilação, porém não possui *offset*. O controlador PID, por sua vez, além de também não possuir *offset*, apresenta oscilações mais reduzidas.

Figura 16: Variável controlada ao longo do tempo para controladores proporcional-integral e proporcional-integral-derivativo.



Fonte: (SOUZA, 2020).

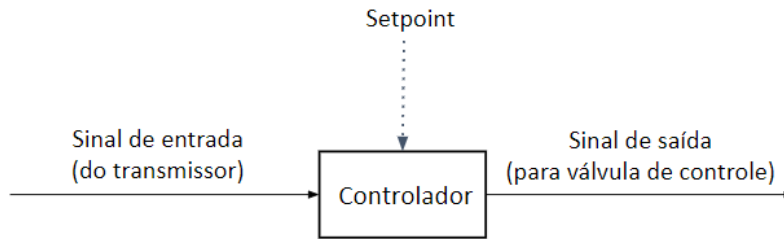
II.2.4. Malhas de Controle

Após o breve estudo sobre os principais elementos envolvidos no controle de um processo, pode-se compreender como estes irão atuar em conjunto em uma malha de controle. Serão abordadas três estratégias de controle distintas: controle por realimentação, controle por antecipação e controle em cascata.

a) Controle por Realimentação (“*Feedback Control*”)

O controle por realimentação é um dos tipos de malha mais empregados e caracteriza-se pela medição da variável que se deseja controlar. Tal informação é levada ao controlador por meio de um sinal de controle, que é comparado ao valor de *setpoint* desejado para tal variável. De acordo com o erro entre tais valores, é gerado um sinal de controle para o atuador, em geral uma válvula. A Figura 17 representa o esquema geral de um controlador por realimentação.

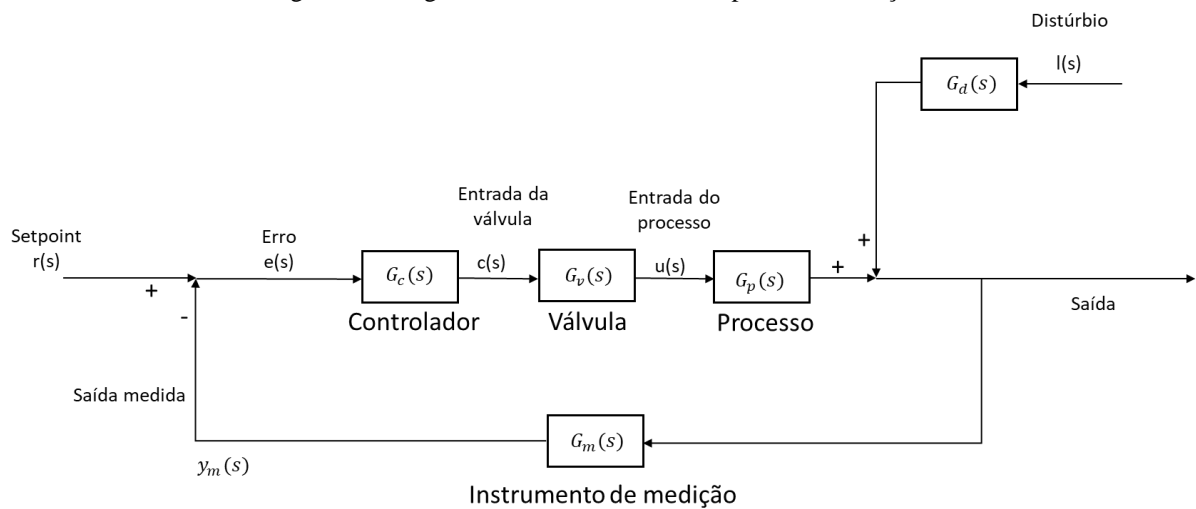
Figura 17: Diagrama esquemático de um controlador por realimentação.



Fonte: Adaptado de SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP (2004).

A Figura 18 descreve o diagrama de blocos ilustrativo de um controle por realimentação. Inicialmente, o instrumento de medição (sensor, por exemplo) é responsável por medir a variável controlada e enviar tal medição em termos de sinal padrão para o controlador. O controlador, por sua vez, é responsável por comparar o sinal de controle recebido com o valor de *setpoint* da variável controlada e, com isso, emitir o valor de sinal de controle para o atuador (neste exemplo, uma válvula). O sinal de controle será responsável pela variação da MV de forma a permitir que a variável controlada atinja novamente o valor de *setpoint*. É importante mencionar, ainda, a influência de possíveis variáveis distúrbio que podem influenciar no processo e, dessa forma, tirar a variável controlada de seu *setpoint*.

Figura 18: Diagrama de blocos de controle por realimentação.



Fonte: Adaptado de BEQUETTE (2002).

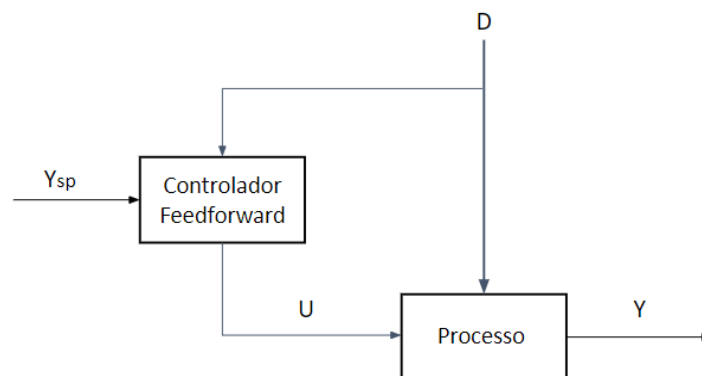
Apesar do controle *feedback* ser bastante utilizado, o mesmo também apresenta a desvantagem de não possibilitar uma ação corretiva antes que a variável controlada de fato

apresente um desvio em relação ao seu *setpoint* (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004). Tal característica pode ser bastante inoportuna quando se considera, por exemplo, um processo em que a variável controlada seja a fração mássica de um determinado componente no produto que possua uma especificação rigorosa.

b) Controle por Antecipação (“*Feedforward Control*”)

O controle *feedforward* se baseia na medição das variáveis distúrbio, de forma que se torne possível compensar flutuações destas antes que se tenha um efeito na variável controlada. Portanto, conforme o nome já diz, trata-se de um controle antecipatório. A Figura 19 retrata esquematicamente o funcionamento de um controlador *feedforward*, em que Y_{sp} é o *setpoint* para a variável controlada, D é variável distúrbio e Y é a variável controlada.

Figura 19: Diagrama esquemático de controle por antecipação.



Fonte: Adaptado de SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP (2004).

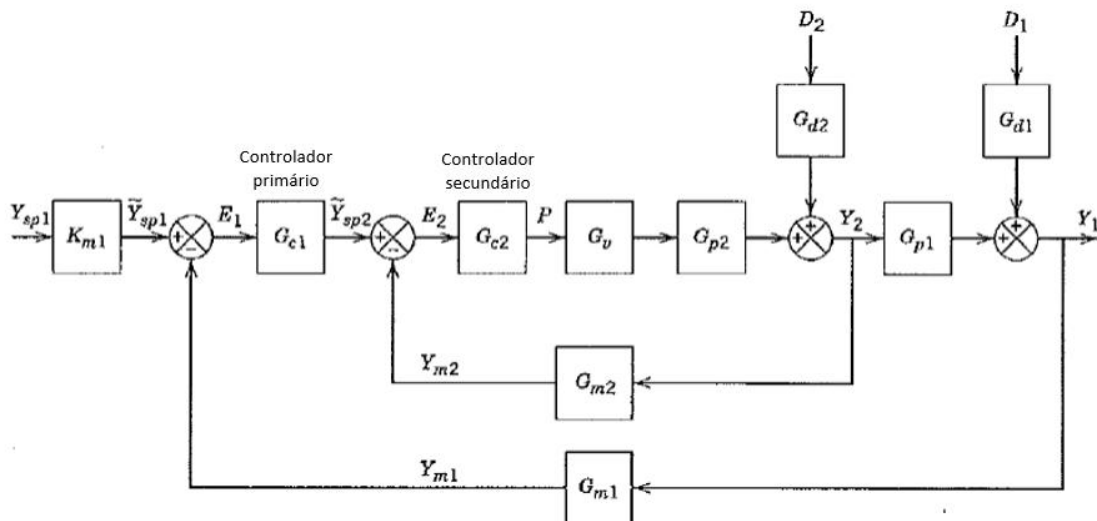
Apesar da grande vantagem de proporcionar um controle antecipatório do processo, o controle *feedforward* possui algumas desvantagens a serem mencionadas, tais como o fato da variável distúrbio necessitar de medição *online* (o que em muitos casos não é possível) e a necessidade de que o controlador possua ao menos um modelo aproximado do processo, de forma a se verificar como a variável controlada responde à mudanças na variável distúrbio e na variável manipulada (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

c) Controle em Cascata

O controle em cascata diferencia-se por possuir uma malha de controle secundária responsável pelo controle da variável manipulada e apresenta-se como uma alternativa eficaz para melhorar a resposta dinâmica aos distúrbios do processo. Assim, o controle em cascata permite que se consiga compensar variações da variável manipulada de forma mais rápida, pois não se aguarda um efeito na variável controlada para que a ação de controle seja tomada (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

A Figura 20 apresenta o diagrama de blocos representativo de um sistema de controle em cascata. É importante ressaltar que esse sistema, apesar de possuir dois controladores (primário e secundário), somente possui uma variável controlada. Além disso, pode-se verificar que o sinal de controle do controlador primário é considerado como o *setpoint* da variável controlada secundária (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Figura 20: Diagrama de blocos de controle em cascata.

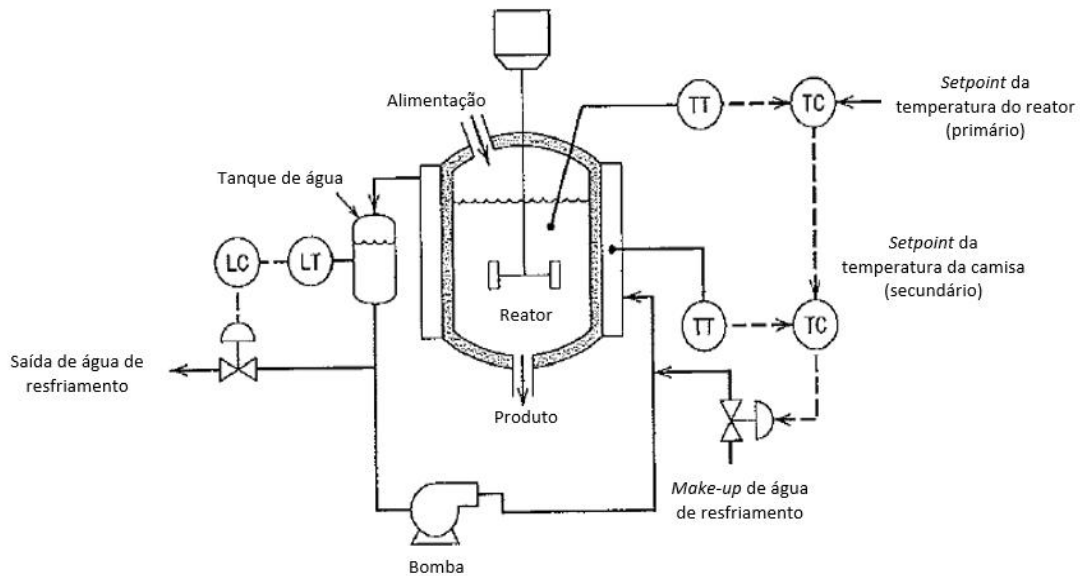


Fonte: Adaptado de SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP (2004).

Além da vantagem de permitir uma compensação de variações na variável manipulada de forma mais rápida, o controle em cascata não requer que o distúrbio seja necessariamente medido. Tal malha de controle é bastante empregada industrialmente e é bastante útil quando existem distúrbios associados à variável manipulada.

Um exemplo interessante de utilização do sistema de controle em cascata é descrito pela Figura 21, que consiste em um reator agitado que comporta uma reação química exotérmica e um sistema de refrigeração por meio de uma camisa com fluido refrigerante.

Figura 21: Esquemático do controle em cascata em um reator exotérmico.



Fonte: Adaptado de (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Uma vez que se trata de um reator exotérmico, é essencial que seja realizado o controle de temperatura no interior do mesmo. No entanto, possíveis distúrbios na vazão de fluido refrigerante, tais como perda de pressão e variação de temperatura, podem influenciar na temperatura do interior do reator. Para tanto, a estratégia de controle em cascata pode ser empregada como uma forma de se controlar tal temperatura por meio da manipulação da vazão de fluido refrigerante.

Assim, há duas variáveis controladas: CV_1 (temperatura no reator) e CV_2 (temperatura na camisa). O controlador primário, responsável pelo controle da temperatura no interior do reator, recebe a medição da mesma (em sinal padrão) e realiza a comparação com o valor de *setpoint*. Assim, o sinal emitido por este controlador será considerado como *setpoint* para a variável de controle secundária, ou seja, a temperatura na camisa de refrigeração. O reator secundário, portanto, realiza a medição da temperatura da camisa e a compara com o valor de *setpoint* advindo do controlador primário e, de acordo com o erro entre esses dois valores, é gerado um sinal de controle para a válvula que controla a entrada de fluido refrigerante (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

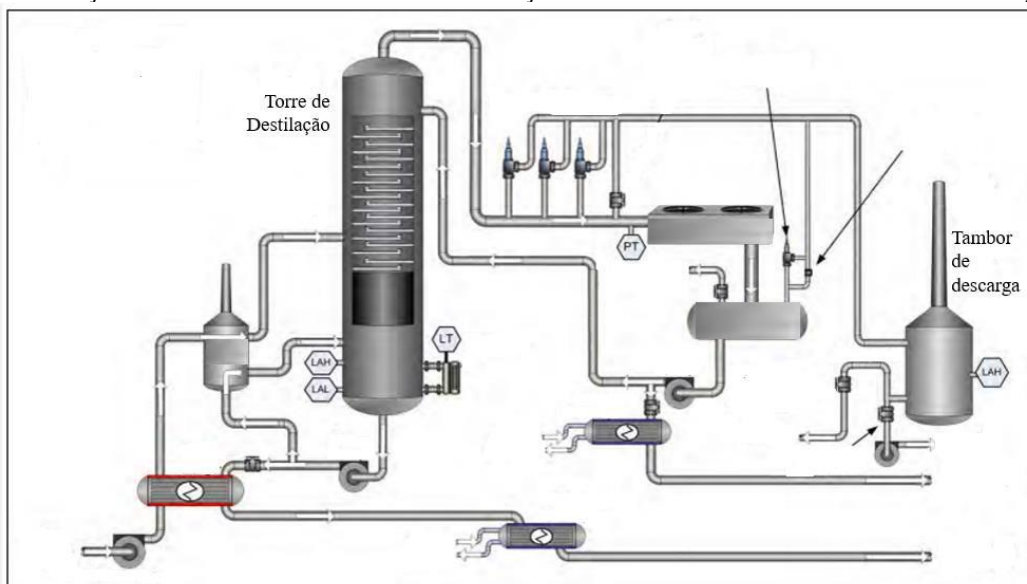
Sem o controle em cascata, os efeitos dos distúrbios na vazão de fluido refrigerante seriam somente detectados na temperatura no interior do reator muito tempo após terem ocorrido. Assim, a adição de uma malha de controle *feedback* secundária associada ao controle

da temperatura na camisa de resfriamento permite que o sistema como um todo reaja de forma consideravelmente mais rápida à distúrbios na vazão de alimentação de fluido refrigerante (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

II.2.5. Acidente *BP Texas City*

O acidente ocorrido na refinaria da *British Petroleum Texas City* (BP), no estado do Texas, nos Estados Unidos, caracteriza-se como uma das principais catástrofes da história industrial americana, além de ser um excelente exemplo para ilustrar a importância do controle e instrumentação na segurança de processos. O acidente ocorreu durante a partida da unidade de isomerização da refinaria e culminou em explosões e incêndios graves, com 15 fatalidades e 180 indivíduos com lesões corporais. Além disso, o acidente resultou em perdas financeiras de aproximadamente 1,5 bilhão de dólares (CSB, 2007). A Figura 22 ilustra a seção de refinado da unidade de isomerização da refinaria.

Figura 22: Seção de refinado da Unidade de Isomerização da refinaria da *British Petroleum Texas City* (BP).



Fonte: Adaptado de (CSB, 2007).

O *start-up* da unidade de isomerização foi iniciado por meio do bombeamento de refinado, líquido altamente inflamável, para a torre de separação, responsável pela destilação e separação dos componentes da gasolina. O controle de nível era realizado por um único sensor de altura, ao qual foi projetado para realizar a medição de níveis de líquido de até aproximadamente 3 metros (CSB, 2007). Além disso, a torre de destilação possuía dois sistemas

de alarme, responsáveis por alertar níveis superiores a 2 e 3 metros de altura (ISIADINSO, 2015).

Em operações normais, o nível de líquido da torre se mantinha abaixo de 3 metros, porém era rotineiro que no *start-up* fosse adicionado mais líquido à mesma, de forma a evitar um nível muito baixo, o que poderia gerar prejuízos ao refeedor. Durante a manobra de bombeamento, o nível de líquido superou a marca de 3 metros e o alarme de 2 metros soou, porém o alarme de 3 metros falhou e não foi acionado. Além disso, como o sensor de nível era capaz de verificar somente níveis de até 3 metros, os operadores não tiveram conhecimento do nível real da coluna (ISIADINSO, 2015).

Após uma mudança de turno caracterizada por uma comunicação falha, os operadores começaram o processo de *start-up* e adicionaram mais líquido ao sistema, pois não os foi informado o nível de líquido real na torre. Apesar do medidor indicar um nível inferior a 3 metros, este já havia atingido aproximadamente 4 metros. Em seguida, conforme indicava o procedimento, acionou-se o aquecimento da corrente de alimentação da torre. A alimentação continuou sendo realizada, pois o indicador de nível, que não estava calibrado, indicava que o nível estava em 3,6 metros e decrescendo.

Conforme a torre era preenchida por líquido, houve a compressão de gases na parte superior da coluna e um alarme foi ativado. Sem compreender a causa do aumento da pressão, os operadores abriram manualmente a válvula responsável por direcionar os gases ao tambor de descarga (“*blowdown drum*”), que eliminaria estes diretamente para a atmosfera. Além disso, de forma a reduzir a pressão, abriu-se a válvula para envio do líquido da base da torre para o tanque de estocagem. Porém, como este líquido estava a uma temperatura elevada, a passagem do mesmo pelo trocador de calor culminou no aumento da temperatura da carga da coluna em 60,6°C.

Em seguida, quando a coluna foi completamente preenchida pelo líquido, a pressão exercida por este fez com que o líquido saísse pela saída de vapor da coluna, exercendo uma grande pressão nas válvulas de alívio localizadas aproximadamente 46 metros abaixo do topo da coluna. Com isso, as três válvulas de alívio foram abertas, permitindo que o líquido inflamável a altas temperaturas fosse direcionado ao *blow-down drum*.

No entanto, o alarme de nível do *blow-down drum* falhou e o líquido preencheu completamente o equipamento, havendo a formação de um gêiser de hidrocarbonetos líquidos no *site*. Em seguida, o vapor inflamável teve contato com uma fonte de ignição de um veículo a 7,7 metros do equipamento, culminando em uma explosão e incêndios pela planta.

Por fim, pode-se dizer que erros no controle e instrumentação da planta foram os principais fatores contribuintes do acidente em questão, uma vez que o sensor de nível da torre não fornecia adequadamente a real altura do líquido, além de ter ocorrido falha em um dos alarmes de nível da torre e do *blow-down drum*.

III. SEGURANÇA DE PROCESSOS BASEADA EM RISCOS

Conforme verificado anteriormente por meio dos exemplos de acidentes como os ocorridos em Seveso e Bhopal, a segurança de processos por muito tempo não foi considerada uma prioridade para as indústrias químicas. A ocorrência de acidentes de grande magnitude e suas consequências trágicas trouxeram, portanto, uma maior preocupação das indústrias quanto a esta temática, que se tornou central para a operação adequada das plantas atualmente (CASTILHO *et al*, 2020).

De forma a tornar a segurança de processos uma prática padronizada e bem estabelecida dentro de cada empresa, foi necessário desenvolver um sistema de gestão próprio, uma vez que muitas vezes as legislações não se mostram suficientemente completas e rígidas nesse aspecto (CASTILHO *et al*, 2020). Existem atualmente diversos tipos de sistemas de gestão de segurança de processos (“*Process Safety Management*” - PSM) e estes se baseiam no estabelecimento de diversos elementos que, em conjunto, são capazes de promover uma base adequada ao funcionamento seguro das indústrias.

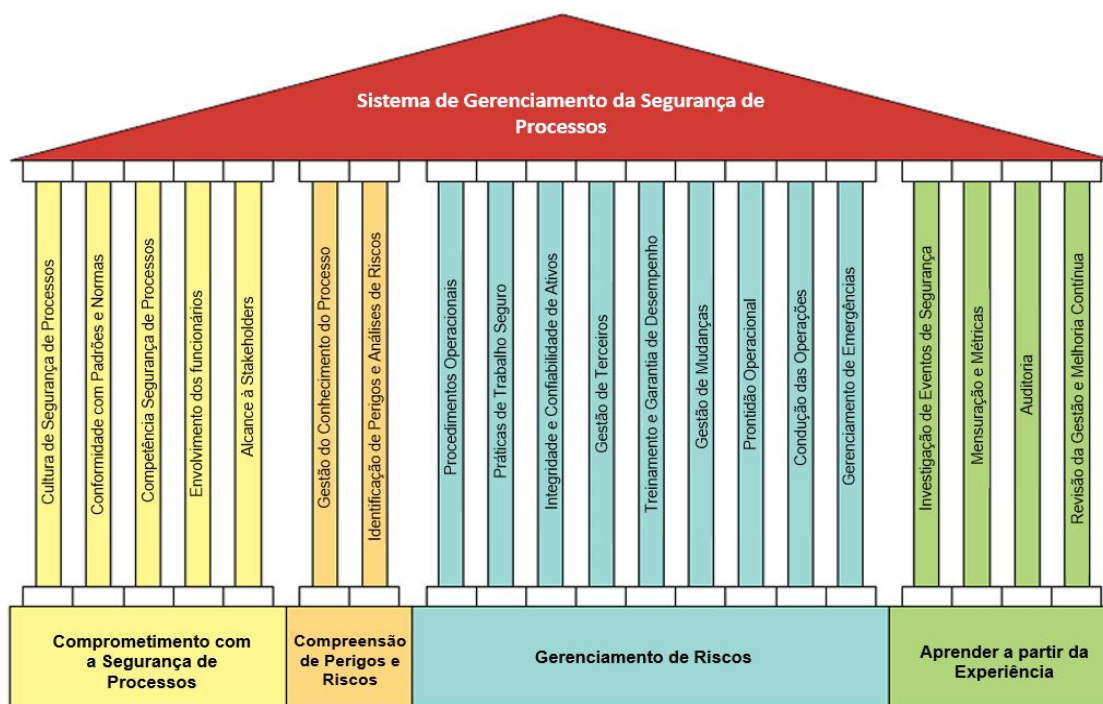
Um dos principais exemplos de PSM é a Segurança de Processos Baseada em Riscos (“*Risk Based Process Safety*” - RBPS), desenvolvido pelo *Center for Chemical Process Safety* (CCPS), divisão de segurança de processos do *American Institute of Chemical Engineers* (AIChE) norte-americana. Conforme definido pela própria instituição, a CCPS é uma “organização corporativa sem fins lucrativos dentro do AIChE, que identifica e atende às necessidades de segurança de processo para uma variedade de instalações envolvidas no manuseio, armazenamento, uso ou processamento e transporte de materiais perigosos” (CCPS, 2022). Dessa forma, trata-se de um sistema de gestão de segurança de processos que possui como foco a indústria química (CASTILHO *et al*, 2020).

No Brasil, destacam-se como exemplos de PSM o Sistema de Gestão da Segurança Operacional (SGSO) adotado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), que tem como principal objetivo normatizar as boas práticas de engenharia em plataformas e refinarias, tornando-as juridicamente exigíveis (ANP, 2007) e o Programa de Segurança Operacional Específico (PSOE) adotado pela Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), que orienta o planejamento e a execução das atribuições da Agência na área de segurança operacional, estabelecendo as políticas e diretrizes de segurança, conforme definidas em lei (ANAC, 2015).

O entendimento acerca do conceito de risco é fundamental para a estruturação adequada do sistema de gerenciamento de segurança de processos. Conforme Crowl & Louvar (2002), risco caracteriza-se como uma medida de lesão humana, dano ambiental ou perda econômica em termos de frequência e severidade do cenário avaliado. Dessa forma, para que se de fato compreenda o risco associado a uma atividade, é necessário que se responda às seguintes questões: “o que pode dar errado?”, “o quão ruim pode ser?” e “com que frequência pode acontecer?” (CCPS, 2007).

A Figura 23 representa esquematicamente a estrutura do modelo de gestão de segurança de processos proposto, que se baseia em quatro pilares, compostos por elementos que permitem a implementação do RBPS. A estruturação desse modelo tem por objetivo apoiar as organizações que desejam uma excelência operacional no âmbito da segurança de processos por meio da implementação de sistemas de gerenciamento de segurança de processos mais efetivos (CCPS, 2014).

Figura 23: Modelo de Segurança de Processo Baseado em Riscos do CCPS (RBPS).



Fonte: Adaptado de (CCPS, 2014).

De maneira geral, pode-se dizer que a estrutura do RBPS tem como base o entendimento da necessidade da segurança de processos e dos recursos necessários para implementá-la, dos riscos envolvidos em um processo, da influência da cultura de segurança nas ações cotidianas,

bem como a importância da medição da performance da segurança de processos por meio da aplicação de métricas (CCPS, 2014).

Assim, a aplicação do esquema proposto pelo RBPS pelas organizações permitirá que a eficiência da segurança de processos seja aumentada e haja uma redução da frequência e severidade de acidentes. É importante mencionar, ainda, que de forma a permitir que o gerenciamento da segurança de processos seja mais efetivo, é essencial que as práticas propostas pelo RBPS sejam aliadas a outros sistemas de gerenciamento, tais como de proteção ambiental, qualidade de produto, confiabilidade humana e de equipamentos, dentre outros (CCPS, 2014).

Assim, para uma melhor compreensão acerca das proposições do RBPS, as subseções a seguir serão destinadas ao detalhamento dos pilares do mesmo, com ênfase em determinados elementos mais relevantes ao escopo do presente trabalho.

III.1. 1º Pilar: Comprometimento com a Segurança de Processos

O primeiro pilar do RBPS se refere ao comprometimento das organizações para com a segurança de processos e é composto por cinco elementos: cultura de segurança de processos, conformidade com padrões e normas, competência em segurança de processos, envolvimento dos funcionários e, por fim, alcance à *stakeholders*. Assim, a implementação de maneira contínua e consistente dos elementos mais relevantes para cada organização permite que este pilar seja estabelecido na empresa.

Conforme CCPS (2014), a cultura de segurança de processos, primeiro elemento do pilar em questão, pode ser definida como “uma combinação de valores e comportamentos que determinam a maneira pela qual a segurança de processos é gerenciada”. Para que a organização possua tal elemento estabelecido, faz-se necessário manter práticas confiáveis e consistentes que, em conjunto, permitam que a segurança de processos seja entendida como um valor central. Para tanto, é essencial que haja uma liderança forte, capaz de estabelecer altos padrões de performance e um monitoramento contínuo das ações cotidianas (CCPS, 2014).

A cultura da segurança de processos é composta por três aspectos: psicológico, comportamental e situacional. O primeiro deles, também denominado “*safety climate*”, se refere ao sentimento dos funcionários com relação à segurança de processos e ao seu sistema de gestão na empresa. O aspecto comportamental, por sua vez, se refere ao que é de fato feito

no dia a dia da empresa no âmbito da segurança de processos. Por fim, o situacional se refere às políticas, regras, protocolos e procedimentos estabelecidos na organização (HSE, 2005).

Pode-se mencionar, ainda, a importância de que a empresa mantenha meios de comunicação abertos e eficazes, de forma que se estabeleça uma relação de confiança mútua entre a empresa e os empregados e seja consolidado um ambiente de questionamento e aprendizagem (CCPS, 2014). Dessa forma, se torna possível desenvolver uma cultura de segurança na qual empregados se sintam incentivados a obedecerem às normas e que estes compreendam verdadeiramente o motivo pelo qual devem segui-las.

Dessa forma, a cultura de segurança de processos pode ser considerada como um elemento bastante estratégico deste pilar, pois é capaz de reduzir tanto a frequência quanto a severidade dos acidentes a longo prazo, desde que seja empregada de forma constante e robusta (NOGUEIRA, 2021).

Conforme já mencionado, a segurança de processos não engloba somente a liderança da corporação, mas sim todos os funcionários que a ela pertencem. Segundo CCPS (2014), “a força de trabalho que está convencida de que a organização apoia totalmente a segurança como um valor central tenderá a fazer as coisas certas, da maneira certa, nos momentos certos, mesmo quando ninguém estiver olhando”. Dessa forma, somente a partir do envolvimento da coletividade na segurança de processos e a partir da compreensão que as ações cotidianas de cada trabalhador impactam todo o sistema, se torna possível desenvolver e consolidar o comprometimento com a segurança de processos no interior de uma corporação.

Por sua vez, o segundo elemento deste pilar se refere ao cumprimento de normas, regulamentos, códigos e leis relacionados à segurança de processos. O conhecimento e a conformidade com os padrões de segurança permitem que a instalação opere de forma segura, implemente consistentemente práticas de segurança de processo e minimize eventuais responsabilidades legais (CCPS, 2014).

Além disso, é importante que a conformidade com os padrões seja monitorada e/ou auditada periodicamente e que os itens identificados como fora do padrão sejam reparados em um período estabelecido. Ainda que a adequação ao arcabouço jurídico seja essencial, é importante que as organizações não se atenham somente ao que é exigido por legislação, mas sim mantenham uma postura ativa quanto às atitudes a serem tomadas para o gerenciamento interno da segurança de processos (SM-ICG, 2019).

O elemento “Competência em Segurança de Processos”, por sua vez, tem como principal objetivo a compreensão dos conhecimentos necessários para que a organização

consiga atuar de maneira correta no que tange a segurança de processos. Pode-se dizer que tal elemento engloba três principais ações inter-relacionadas: a melhoria contínua do conhecimento e competência acerca do processo, a garantia de que as informações apropriadas estejam disponíveis para os funcionários que necessitam das mesmas e a aplicação consistente do que tem sido aprendido em termos de segurança de processos (CCPS, 2014).

III.2. 2º Pilar: Compreensão dos Perigos e Riscos

O segundo pilar do RBPS se refere ao entendimento dos perigos e riscos associados à condução do processo. As organizações que compreendem perigos e riscos gerenciam a alocação de recursos de maneira mais eficaz, uma vez que são capazes de direcionar mais esforços para cenários de riscos mais elevados. Dessa forma, ao se utilizar informações sobre perigos e riscos no planejamento e desenvolvimento do processo, há maior probabilidade de sucesso a longo prazo (AICHE, 2014). Conforme pode ser observado na Figura 23, este pilar é composto por dois elementos: gestão do conhecimento do processo e identificação dos perigos e análise de riscos.

O elemento “gestão do conhecimento do processo” baseia-se na construção teórica das informações técnicas associadas ao processo e, portanto, trata-se do entendimento do processo que está sendo desenvolvido, além dos perigos e riscos associados ao mesmo. Assim, envolve a compilação de toda a análise documental associada, de forma a permitir a realização de ações que tenham por objetivo a melhoria da segurança das operações de gerenciamento de riscos (CCPS, 2014).

Segundo CCPS (2007), o objetivo principal da gestão do conhecimento do processo é "manter informações precisas, completas e compreensíveis, que possam ser acessadas sob demanda". Isto pode ser entendido como a busca pelo máximo armazenamento de informações de documentação, a partir do desenvolvimento de manuais técnicos, desenhos, cálculos, especificações técnicas, FISPQs, dentre outros (VERSONI, 2020).

Todavia, é importante mencionar que a gestão do conhecimento do processo não se baseia somente na compilação de documentos, mas também no entendimento dos mesmos. Assim, a força de trabalho que atua efetivamente no processo deve compreender e conhecer todo o funcionamento do sistema, bem como os riscos e perigos associados a este (CASTILHO *et al*, 2020).

A disponibilidade desta documentação e o entendimento desta pelos funcionários corrobora na melhoria e na garantia de maiores chances de sucesso no planejamento e execução das atividades e operações de uma empresa. Isto porque, quando se trata de segurança em uma indústria, onde os riscos e perigos são inúmeros e os recursos são demasiadamente limitados, faz-se necessário o desenvolvimento de mecanismos de atuação em segurança mais efetivos e assertivos (NOGUEIRA, 2021).

O segundo elemento deste pilar compreende a identificação dos perigos e análise de riscos do processo. Segundo CCPS (2014), tal elemento engloba “todas as atividades envolvidas na identificação de perigos e avaliação de riscos nas plantas ao longo do seu ciclo de vida, para garantir que riscos aos funcionários, ao público e ao ambiente, sejam consistentemente controlados dentro das margens de tolerância da organização”.

A análise de risco deve ser realizada de forma consistente, estruturada e assertiva, uma vez que uma análise superficial pode acarretar decisões errôneas, isto é, um determinado cenário de risco pode vir a ser subestimado, o que coloca a segurança da organização em risco, ou superestimado, o que pode gerar desperdício de recursos (CCPS, 2007). Para evitar esse tipo de problema, foram desenvolvidas algumas ferramentas que auxiliam em uma análise de risco mais assertiva, dentre elas a Análise Preliminar de Risco (APR) e o Estudo de Perigos e Operabilidade (“*Hazard and Operability Study*” - HAZOP).

A APR é uma técnica utilizada como primeira abordagem na identificação dos riscos associados a um processo. É uma metodologia que consiste em identificar cenários acidentais decorrentes das operações de uma planta, bem como suas causas e consequências e, por fim, estabelecer medidas de controle e segurança que tornem o cenário industrial mais seguro (MARTINS & NATACCI 2009).

Os cenários de risco inerentes a uma instalação também podem ser ocasionados por eventos indesejáveis, como, por exemplo, uma reação descontrolada. Durante a elaboração da APR, são descritos, para cada um dos cenários identificados, os métodos de detecção disponíveis (elementos de segurança e controle de processos), as causas e os efeitos sobre a força de trabalho, a população e o meio ambiente (CETESB, 2011).

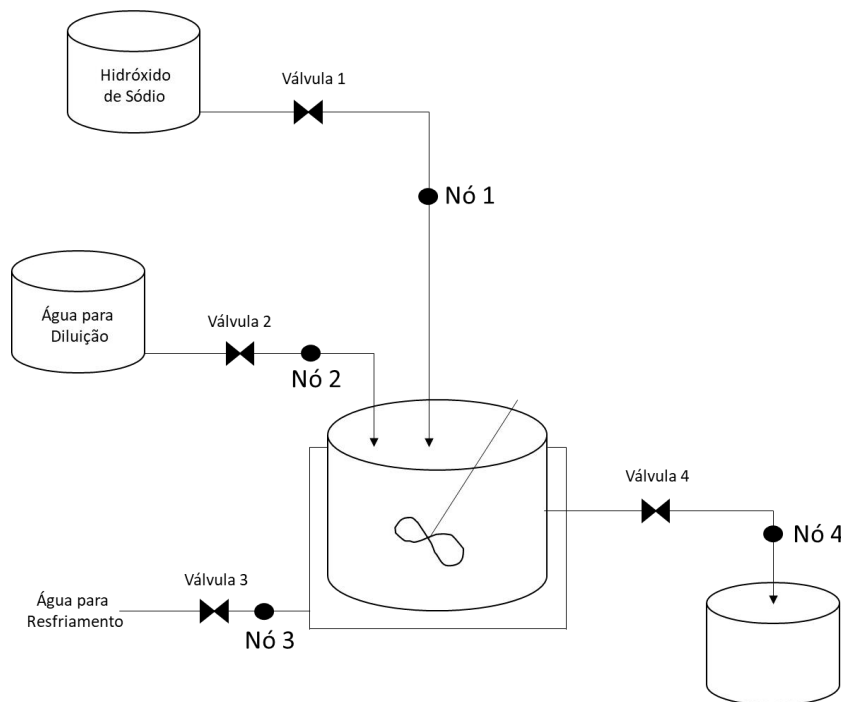
Geralmente a construção de uma APR pode ser realizada pela própria indústria, quando esta tem disponibilidade de mão de obra, ou por uma empresa terceirizada de segurança contratada para tal. A Análise Preliminar de Risco é iniciada de forma qualitativa, a partir do preenchimento de um formulário em que são descritos os principais riscos e perigos associados ao processo. Assim, determina-se o grau de risco por meio da construção da matriz de risco e,

com isso, identificam-se quais são os cenários que requerem priorização. Por fim, são sugeridas medidas preventivas e/ou mitigadoras, a fim de se eliminar as causas ou minimizar as consequências dos cenários dos acidentes identificados (MARTINS & NATACCI, 2009).

O HAZOP, por sua vez, é uma técnica utilizada com sucesso há mais de 40 anos e é empregada com o objetivo de identificação dos perigos causados pelos desvios da intenção de projeto. O procedimento consiste primeiramente na formação de uma equipe de profissionais multidisciplinares que, por meio de reuniões, realizam uma revisão do processo a fim de se identificar os potenciais riscos associados ao mesmo.

A estratégia é elaborada considerando a divisão da instalação em diversas áreas, a partir do artifício da utilização de um “nó”. Tal segregação pode ser feita em um setor da planta, em um equipamento, em uma tubulação ou em qualquer outro componente do processo que pode vir a desviar da intenção de projeto. A Figura 24 ilustra os “nós” utilizados nas correntes de um processo de diluição de uma solução de hidróxido de sódio (DUNJÓ, 2010).

Figura 24: Ilustração do “nós” para elaboração de HAZOP para um processo de diluição de uma solução de hidróxido de sódio.



Fonte: Adaptado de (VAZ JUNIOR, 2018).

Adicionalmente, empregam-se palavras-guias que auxiliam na caracterização dos possíveis desvios de projeto que podem ocorrer em cada “nó”. A Tabela 2 indica o significado

dessas palavras-guias e a Tabela 3 faz a correlação entre os parâmetros, as palavras-guias e os desvios de projeto associados a cada parâmetro.

Tabela 2: Palavras guias utilizadas na elaboração do HAZOP e seus significados.

| Palavra-guia | Significado |
|--------------|--------------------------------------|
| Não | Negação da intenção de projeto |
| Menor | Diminuição quantitativa |
| Maior | Aumento quantitativo |
| Parte de | Diminuição qualitativa |
| Bem como | Aumento qualitativo |
| Reverso | Oposto lógico da intenção de projeto |
| Outro que | Substituição completa |

Fonte: (CETESB, 2011).

Tabela 3: Correlações entre parâmetros, palavras-guias e desvios utilizados na elaboração do HAZOP.

| Parâmetro | Palavra-guia | Desvio |
|-------------|--------------|-------------------|
| Fluxo | Não | Sem fluxo |
| | Menor | Menos fluxo |
| | Maior | Mais fluxo |
| | Reverso | Fluxo reverso |
| Pressão | Menor | Pressão baixa |
| | Maior | Pressão alta |
| Temperatura | Menor | Baixa temperatura |
| | Maior | Alta temperatura |
| Nível | Menor | Nível baixo |
| | Maior | Nível alto |

Fonte: (CETESB, 2011).

O HAZOP atua a partir da construção de uma tabela que contém as causas, consequências, ações mitigadoras e as recomendações para cada parâmetro, além dos possíveis desvios associados a este. Como exemplo, pode-se verificar a Tabela 4, que ilustra a elaboração de um HAZOP para a análise do nó 2 da Figura 24.

Tabela 4: Exemplo do estudo do parâmetro “fluxo” para elaboração de HAZOP de um processo de diluição de uma solução de hidróxido de sódio.

| Parâmetro | Palavra-guia | Causas | Consequências | Ações Mitigadoras | Recomendações |
|-----------|--------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|
| Fluxo | Não | Válvula 2 – falha fechada | Excesso de base no misturador | Inspeção diária no nível de tanque | Fechamento automático da válvula 1 em caso de fluxo nulo na válvula 2 |

Fonte: Adaptado (VAZ JUNIOR, 2018).

Dessa forma, pode-se dizer que o HAZOP possui como principal objetivo a investigação das causas e consequências dos possíveis desvios de projeto que podem culminar em eventos indesejáveis e, a partir deste estudo, oferecer recomendações para a prevenção de eventos perigosos ou mitigação das consequências (CETESB, 2011).

III.3. 3º Pilar: Gerenciamento de Riscos

O terceiro pilar do RBPS está associado ao gerenciamento de riscos e é composto por nove elementos, conforme descrito pela Figura 23. Dentre eles, destacam-se os procedimentos operacionais, gestão de mudanças, integridade e confiabilidade de ativos e gerenciamento de emergência, elementos estes que serão melhor abordados no presente tópico.

Um procedimento operacional engloba toda a documentação que contém um conjunto de instruções que detalham e norteiam o passo a passo para a execução segura de determinado processo industrial. Assim, tem-se como principal objetivo documentar as atividades necessárias ao início, à operação e à finalização do processo de forma segura. Tal documentação geralmente é acompanhada da listagem dos perigos inerentes ao processo, bem como a descrição dos equipamentos de proteção individual necessários para serem utilizados (CCPS, 2007).

Os procedimentos operacionais podem existir em diversos formatos e abordar conteúdos distintos. Tal prática pode ser encarada de maneira positiva, uma vez que proporciona certa flexibilidade na escolha dos procedimentos mais adequados à execução do processo. No entanto, ainda que os formatos dos procedimentos possam ser variados, é essencial que os mesmos possuam uma coerência entre si, de forma a evitar que se tornem documentos desorganizados e, assim, dificultem o entendimento por parte da mão de obra. Além disso, é essencial que se mantenha um controle adequado destas documentações, de forma a garantir que sempre estejam atualizadas e disponíveis para a consulta (VERSONI, 2020).

A construção de um procedimento operacional se desenvolve primeiramente a partir da identificação das atividades que serão realizadas no processo. Somente após tal identificação é possível definir, com base nos riscos e nas habilidades dos profissionais envolvidos, quais os procedimentos necessários para execução do processo. Além da elaboração do documento, o sistema de gerenciamento deve garantir o treinamento adequado do pessoal envolvido na atividade.

Deve-se observar, ainda, se a implementação do procedimento operacional permitiu a obtenção das respostas esperadas do sistema, bem como se os limites seguros de operação foram respeitados e se os passos foram executados corretamente. A partir dessa análise, pode-se propor correções necessárias aos erros cometidos (VERSONI, 2020). Por fim, destaca-se a importância de se revisar periodicamente os procedimentos e corrigi-los quando necessário (CCPS, 2007).

De acordo com CCPS (2007), o elemento de gestão de mudanças está relacionado com a “garantia de que as mudanças em um processo não introduzam inadvertidamente novos perigos ou aumentem o risco de perigos existentes”. É comum em uma instalação que ocorram mudanças nos procedimentos a fim de se aumentar a eficiência, acomodar o aporte tecnológico, diminuir emissões para o meio ambiente, dentre outros. No entanto, o sistema de gestão deve ser capaz de identificar tais mudanças, sejam elas na própria instalação (como no caso de aquisição de matérias primas ou equipamentos de diferentes fornecedores), mudanças nos locais de construção e nos padrões de ocupação da planta, ou até mesmo na força de trabalho (que inclui mudanças de diretores, gerentes e funcionários). Isso porque, qualquer mudança não prevista pode comprometer a segurança, por meio da introdução de novos riscos (LEITE, 2018).

Esta prática deve ser acompanhada de uma gestão que monitore tais modificações e identifique os novos riscos, considerando quatro principais princípios, sendo eles: manter a prática confiável, avaliar potenciais impactos, autorizar ou não essas mudanças e atualizar os procedimentos operacionais quando mudanças forem identificadas (VERSONI, 2020).

Quando as mudanças se restringem ao processo produtivo, a confiabilidade da prática de gestão de mudanças requer inspeções consistentes e recorrentes na planta e a utilização do conhecimento de profissionais que atuem na linha frente do processo, pois estes são capazes de sinalizar mudanças no escopo do procedimento, caso ocorram. Além disso, faz-se necessário monitorar as diversas etapas do processo, de forma a identificar potenciais situações de mudanças. Uma vez identificadas, pode-se estudar a viabilidade desta modificação e aprovar ou não a sua implementação, solicitar correções, bem como alterar toda a documentação baseada nos novos riscos, além de comunicar e treinar novamente os funcionários para a aplicação das novas medidas de controle de riscos (VERSONI, 2020). É importante destacar, ainda, que após identificada a alteração no processo, é necessário escolher uma ou mais técnicas de análise de risco a fim de estabelecer novas salvaguardas.

De forma a garantir que os equipamentos atuem de forma íntegra e segura, o terceiro elemento deste pilar, denominado "Integridade e Confiabilidade de ativos" de acordo com o

CCPS (2017), trata das questões que “ajudam a garantir que o equipamento esteja projetado corretamente, instalado de acordo com as especificações e que permaneça em condições de uso até o momento em que será substituído”. Para isso é importante entender profundamente a atividade fim do equipamento. Um reator, por exemplo, está intrinsecamente relacionado à reação envolvido e, portanto, o conhecimento dos mecanismos reacionais são fundamentais para a garantia do seu projeto e utilização adequados.

Além disso, a implementação de manutenções preventivas e periódicas é essencial para a atuação seguras dos equipamentos. O elemento "Integridade e Confiabilidade de ativos" também prevê a capacitação dos funcionários e terceiros, bem como o fornecimento de ferramentas necessárias para o desenvolvimento de procedimentos para inspeções, testes, reparos e outras atividades críticas de manutenção. As falhas que venham a ocorrer durante ou antes do comissionamento da planta devem ser remediadas e estudadas com prontidão. Tais falhas ou deficiências podem ser identificadas a partir de relatórios de testes e inspeção, observando sempre os resultados obtidos a fim de se corrigir e solucionar problemas que possam prejudicar a integridade dos equipamentos (VERSONI, 2020).

Por fim, por mais que todos os procedimentos de segurança sejam seguidos, isso não exclui a probabilidade da ocorrência de um evento adverso, principalmente em uma indústria química. Neste contexto, o elemento “gerenciamento de emergências” inclui o desenvolvimento adequado da gestão voltada para situações de emergências e os planos para a definição de ações que permitam dar a resposta adequada frente a situações de perigo (VELTRI, 2020).

A ideia central deste elemento é preparar a indústria para lidar com possíveis situações de emergência, provendo recursos para executar ações, treinamento de pessoal e comunicação com a força de trabalho e a comunidade vizinha sobre quais ações tomar no caso da ocorrência de algum acidente. As ações mais comuns incluem a disponibilidade de uma equipe de funcionários preparada para o combate à situação de sinistro, a aquisição e distribuição de equipamentos de emergência, coordenação de grupos de ajuda mútua para complementar o pessoal de resposta e, caso necessário, manter o autoisolamento da equipe ou pessoas que tenham sido expostas a algum tipo de contaminação (CCPS, 2020).

III.4. 4º Pilar: Aprender com a Experiência

O quarto pilar do RBPS se refere à necessidade de que a organização adquira conhecimento a partir de experiências anteriores do processo e, dessa forma, mantenha uma postura de aprendizagem contínua, utilizando os erros como oportunidades de aprimoramento. Dessa forma, diferentemente dos pilares anteriores, que possuíam uma abordagem preventiva (CASTILHO *et al*, 2020), este pilar está relacionado às ações de aprendizagem após a ocorrência de acidentes, quase-perdas (“*near misses*”), dentre outros.

O pilar é composto por quatro elementos, sendo eles a investigação de eventos de segurança, mensuração e métricas, auditorias e revisão da gestão e melhoria contínua. A investigação de eventos de segurança caracteriza-se como um processo formal de investigação que possui como atividades a documentação das ocorrências, compreensão dos fatores contribuintes para o acidente, rastreamento de investigações prévias de incidentes e acidentes de segurança de processo, bem como o gerenciamento das recomendações geradas neste processo (CCPS, 2014).

A investigação possui como foco principal a compreensão acerca do encadeamento de eventos que, em conjunto, foram responsáveis pela ocorrência do incidente ou acidente. Uma vez compreendido, faz-se necessário sugerir ações que devem ser tomadas para que o cenário não se repita (CASTILHO *et al*, 2020). Em geral, as investigações dentro das corporações são desenvolvidas por equipes multidisciplinares, o que torna essencial que as etapas realizadas durante a investigação estejam documentadas de forma clara. Supostamente, uma vez que os acidentes não ocorrem com uma frequência tão acentuada, as equipes alocadas para o desenvolvimento das investigações não atuam nesta área de forma rotineira, o que ratifica ainda mais a necessidade de uma documentação bem descrita, que guie o processo investigativo. Além disso, recomenda-se a alocação de um profissional experiente, que seja responsável por liderar as investigações (CCPS, 2014).

Ainda, devido ao número reduzido de acidentes, as equipes investigativas poderiam ficar desalocadas por um grande período, o que poderia ocasionar uma queda de desempenho. Assim, de forma a evitar tal cenário, algumas empresas alocam esses times para investigações de *near misses*. Tal abordagem é bastante vantajosa, pois além de permitir que a equipe permaneça ativa por mais tempo, o estudo de pequenos eventos é bastante estratégico para evitar acidentes de maior severidade (CASTILHO *et al*, 2020).

As auditorias apresentam-se como uma excelente maneira de verificar se o sistema de gerenciamento de segurança está se desenvolvendo de forma adequada (CCPS, 2014). Tem-se como objetivo principal a identificação de falhas ou pontos de melhoria por meio de uma avaliação interna ou externa. Assim, são analisados a aderência da empresa à fatores tais como a valorização da cultura de segurança, qualidade das avaliações de riscos, adequação dos indicadores de segurança ao processo, dentre outros. Ao término da auditoria, deve-se gerar um relatório que descreva as atividades realizadas, as conclusões tomadas pelo auditor, bem como possíveis recomendações (CASTILHO *et al.*, 2020).

IV. ESTUDO DE CASO: T2 LABORATORIES, INC.

O presente capítulo tem por objetivo descrever o acidente ocorrido na empresa *T2 Laboratories, Inc.* de forma a avaliar a influência de falhas no controle e instrumentação de processos e na cinética química na ocorrência do mesmo. Ainda, tem-se como objetivo analisar possíveis falhas na implementação em elementos do RBPS, o que pode ser considerado como um fator contribuinte à ocorrência do evento.

Para tanto, será utilizado como principal referência bibliográfica deste capítulo o relatório investigativo oficial emitido pela *U.S. Chemical Safety and Hazard Board (CSB, 2009)*. Tal documento apresenta a descrição do evento, do processo produtivo empregado, da empresa envolvida, bem como os possíveis fatores que levaram ao ocorrido.

Após a análise dos acontecimentos, os principais fatores contribuintes para o acidente são discutidos mais a fundo, de forma a evidenciar a influência do controle de processos e da cinética química nas mesmas. Por fim, serão propostas recomendações que, em conjunto, poderiam ter evitado a ocorrência do acidente em questão.

IV.1. Descrição

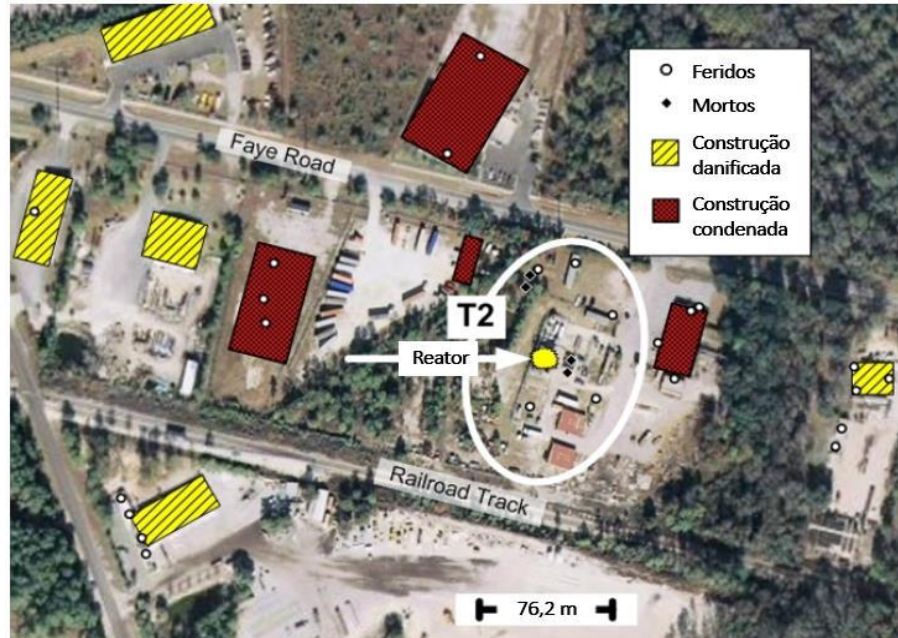
No dia 19 de dezembro de 2007, uma grande explosão seguida por um incêndio na planta da empresa *T2 Laboratories, Inc.* culminou na morte de 4 indivíduos e ferimento de outros 32. Destroços do reator utilizado no processo foram encontrados a uma distância de aproximadamente 1,6 km da planta e, conforme experimentos conduzidos pela CSB, a explosão atingiu uma intensidade equivalente a aproximadamente 635 kg de TNT.

As quatro vítimas fatais do acidente eram funcionários da empresa, sendo o óbito dos mesmos decorrente de traumatismo craniano pelo impacto com destroços durante a explosão. Ainda, outro funcionário foi gravemente ferido e hospitalizado por vários meses. Todos os indivíduos presentes no *site* durante o acidente sofreram lesões ou vieram a óbito.

A CSB realizou uma pesquisa dos impactos do acidente nas comunidades vizinhas e foi verificado que, dentre as nove empresas que se localizavam a aproximadamente 580 metros do reator, 27 funcionários destas sofreram lesões corporais, tal como lacerações, contusões e perda auditiva. A Figura 25 representa a visão superior nas proximidades da empresa *T2 Lab.* e o

impacto da explosão na comunidade vizinha, com destaque para os óbitos e lesões ocorridos e construções danificadas ou destruídas.

Figura 25: Impacto da explosão do reator nas comunidades próximas à planta da T2 Lab.



Fonte: Adaptado de CSB (2009).

O *Jacksonville Fire and Rescue Department* (JFRD) foi acionado alguns minutos após a explosão e chegou ao local rapidamente. Cerca de 90 bombeiros do JFRD, do *U.S. Naval Air Station Mayport Fire Department* e do *Jacksonville International Airport Fire Department* participaram do combate ao incêndio, atividade esta que durou várias horas, uma vez que havia uma grande quantidade de solventes inflamáveis estocados no *site*. A Figura 26 ilustra a magnitude do incêndio ocorrido e a ação dos bombeiros para a contenção das chamas.

Figura 26: Incêndio nas dependências da planta da empresa *T2 Lab.*



Fonte: (CSB, 2009).

A empresa *T2 Lab.* iniciou suas atividades em 1996 na cidade de Jacksonville, no estado da Flórida, Estados Unidos. Um engenheiro químico e um químico foram responsáveis pela fundação da empresa e a mesma se inseriu inicialmente no mercado no ramo de mistura de solventes, permanecendo neste nicho até o ano de 2001. A empresa realizava a mistura de solventes destinados à impressão e os comercializava, além de realizar a mistura de metilciclopentadienil-tricarbonil-manganês (MCMT) pré-fabricado, aditivo de gasolina empregado para aumento de octanagem, para a empresa *Advanced Fuel Development Technologies, Inc (AFD)*, um distribuidor terceirizado.

A partir do ano de 2001, no entanto, a empresa expandiu os negócios para além da realização de apenas *blendings* e iniciou a construção de uma planta de produção de MCMT. Em janeiro de 2004 ocorreu o *start-up* da planta e em dezembro de 2007 a produção do MCMT já era considerada o negócio principal da empresa.

No dia em que ocorreu o acidente, a empresa *T2 Lab.* estava produzindo a 175ª batelada de MCMT e, durante a produção, um dos operadores verificou que o sistema de refrigeração da camisa do reator não estava funcionando adequadamente. Dessa forma, este reportou o ocorrido a um dos donos, que foi até à sala de controle para auxiliar na solução do problema.

No entanto, alguns minutos depois, ocorreu uma grande explosão do reator, culminando na morte do dono da empresa e do operário que estavam na sala de controle, bem como de dois operários que estavam próximos à área reacional. A Figura 27 ilustra a planta da *T2 Lab.* após a contenção do incêndio e a Figura 28 o local em que se localizava a sala de controle.

Figura 27: Fotografia aérea da empresa T2 Lab. em 20 de dezembro de 2007.



Fonte: (CSB, 2009).

Figura 28: Sala de Controle da T2 Lab. após o acidente.



Fonte: (CSB, 2009).

Devido à intensidade da explosão, diversos detritos foram ejetados a grandes distâncias. Como exemplo, pode-se citar a seção da parte superior do reator, pesando cerca de 907 kg, que danificou os trilhos de uma ferrovia próxima ao *site*, além de um prédio localizado cerca de 122 metros do reator. A Figura 29 ilustra a parte superior do reator encontrada após a explosão.

Figura 29: Destroços do topo do reator encontrado nas redondezas próximo à planta da *T2 Lab* após a ocorrência da explosão.



Fonte: (CSB, 2009).

O impacto da explosão também foi responsável por danificar empresas próximas à *T2 Lab*. Um trailer que funcionava como escritório de uma empresa de caminhões, localizada a aproximadamente 76 metros do reator, foi completamente destruído. De acordo com estimativas realizadas pela CSB, caso os funcionários da empresa de transporte estivessem no trailer no momento do acidente, é bastante provável que fossem gravemente feridos ou mortos. A Figura 30 ilustra o trailer após a explosão.

Figura 30: Trailer da empresa de caminhões próximo à *T2 Lab*. após acidente.



Fonte: (CSB, 2009).

A equipe da CSB foi responsável por desenvolver diversos testes com a fórmula da batelada do processo produtivo da *T2 Lab*, de forma a concluir quais os principais cenários que levaram ao acidente. Segundo as investigações realizadas, verificou-se a ocorrência de uma reação *runaway* exotérmica durante a primeira etapa do processo de produção do MCMT. Dessa forma, a refrigeração inadequada da camisa do reator culminou no desenvolvimento da reação exotérmica descontrolada, que foi responsável pelo aumento significativo de pressão e temperatura no reator, resultando na explosão do mesmo.

Conforme dito anteriormente, a *T2 Lab*. iniciou suas atividades no ramo de mistura de solventes, porém, em 1998, devido às solicitações do presidente da empresa AFD, a *T2 Lab* iniciou estudos para averiguar a possibilidade de se produzir MCMT. É importante ressaltar que, apesar dos donos da empresa possuírem experiências anteriores na indústria química, nenhum deles possuía o *know-how* em processos envolvendo reações químicas.

Após 2 anos de estudos, a *T2 Lab*. aderiu ao projeto de produção de MCMT e a empresa AFD se tornou responsável pelo suporte em pesquisa para o projeto. Os donos da *T2 Lab*. testaram a química da reação por meio da descrição encontrada em patentes e desenvolveram um processo em três etapas em laboratório. Entre os anos de 2000 e 2001, foram realizados 110 testes de produção em um reator batelada de capacidade de 1 litro.

Em 2001, a *T2 Lab*. alugou um terreno em Faye Road, em Jacksonville, e iniciou suas atividades com o auxílio financeiro de algumas empresas investidoras, incluindo a AFD. Desenvolveu-se uma planta de MCMT em escala real e foram contratados engenheiros consultores para o projeto. Devido ao orçamento limitado, a empresa adquiriu e remodelou equipamentos usados, incluindo o próprio reator empregado na reação.

No dia 9 de janeiro de 2004, iniciou-se a produção da primeira batelada de MCMT em escala industrial. Foi observada, no entanto, uma reação exotérmica inesperada na primeira etapa de reação. Assim, a fórmula da batelada foi ajustada, bem como os procedimentos operacionais, de forma a incluir um sistema de resfriamento do reator.

Nos meses seguintes, entre fevereiro e maio de 2004, mais 9 bateladas foram executadas, realizando ajustes na fórmula e nos procedimentos durante esse período, de acordo com os eventos inesperados que ocorriam. É importante destacar que a batelada de número 5 resultou em uma reação *runaway*, porém o sistema de resfriamento foi capaz de controlar a elevação da temperatura. O mesmo ocorreu na batelada de número 10, porém em menor proporção. Assim, as reações exotérmicas inesperadas eram administradas conforme ocorriam e acreditava-se que os donos da planta seriam sempre capazes de gerenciá-las.

Após os testes preliminares, em maio de 2004 os fundadores da empresa declararam que o *start-up* da planta e a produção em larga escala foram um sucesso. Ao final do ano de 2004, no entanto, apesar de todos os investidores já terem retirado sua parceria, a *T2 Lab* prosseguiu com a produção e comercialização de MCMT de forma irregular. Além disso, em julho de 2005, na batelada de número 42 a empresa aumentou o volume de produção em um terço de seu valor e todas as bateladas produzidas desde então foram realizadas com tal volume. Sabe-se que cada batelada requeria 48 horas para sua produção e em dezembro de 2007, devido ao aumento de demanda, a empresa produzia cerca de 3 bateladas por semana.

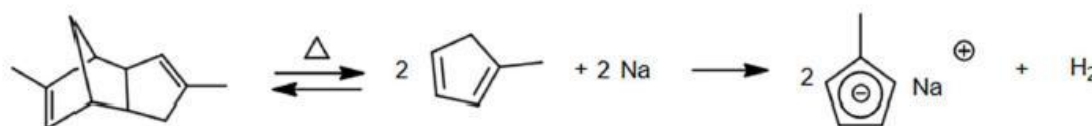
IV.2. Reação de produção de MCMT

Após o desenvolvimento suportado em pesquisas de patentes, a reação química para obtenção do MCMT da *T2 Lab*. consistia basicamente em três etapas, sendo elas: metalação, substituição e carbonilação. Apenas a primeira etapa necessitava de aquecimento para a iniciação, ao passo que a segunda e terceira etapas desenvolviam-se a partir do calor fornecido pela própria reação exotérmica e necessitavam de resfriamento para manter a temperatura no *setpoint*.

Durante a primeira etapa, três substâncias eram adicionadas ao interior do vaso reacional: sódio em forma sólida, o dímero de metilciclopentadieno (MCPD) e o éter bis(2-metoxietílico), também denominado diglima, que atua como solvente com alto ponto de ebulição (FERNANDES, 2019).

O aquecimento inicial exerce duas funções fundamentais na reação, pois promove a fusão do sódio sólido e a separação do dímero de MCPD, deixando-os mais quimicamente disponíveis. A reação de metalação produz uma base conjugada aromática eletrofílica, oriunda do metilciclopentadieno e gás hidrogênio, conforme Figura 31.

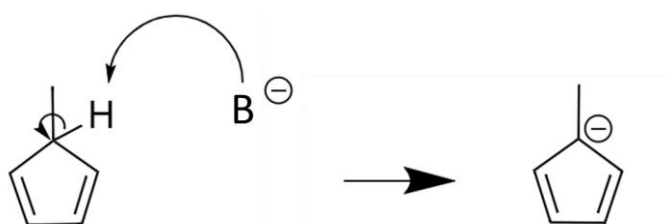
Figura 31: Reação de separação do dímero de metilciclopentadieno via aquecimento e posterior reação de metalação do mesmo a partir de sódio metálico.



Fonte: (CSB, 2009).

A análise dessa reação em um nível microscópico permite a suposição de um mecanismo de reação em que o sódio metálico se oxida na presença do solvente e atua como nucleófilo, resultando no ataque ao átomo de hidrogênio do carbono com hibridização sp^3 no ciclopentadieno (ALCÂNTARA, 2002). A proposta de tal mecanismo reacional está descrito na Figura 32, em que o nucleófilo é representado pela letra “B”.

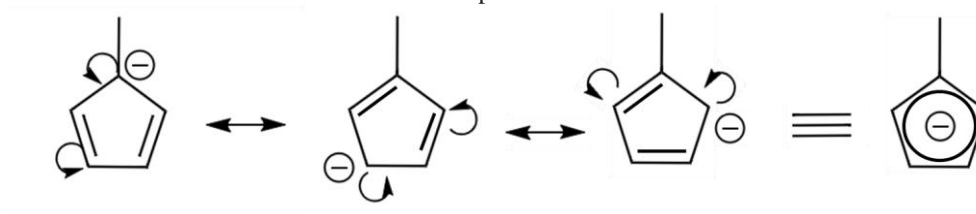
Figura 32: Ataque nucleofílico o ciclopentadieno.



Fonte: Elaboração própria.

O par de elétrons livres na base conjugada é estabilizado por meio dos elétrons Π do anel aromático, dando origem a um híbrido de ressonância, conforme ilustra a Figura 33. É importante destacar que as transformações químicas ocorrem com o objetivo de gerar compostos mais estáveis e, portanto, com menor nível de energia. Neste contexto, os compostos aromáticos se destacam devido à sua alta estabilidade química, proporcionada pela descentralização das cargas pelo efeito de ressonância. Dessa forma, pode-se dizer que a reação de metalação é favorecida, pois a retirada do átomo de hidrogênio do metilciclopentadieno resulta na formação de um composto quimicamente mais estável.

Figura 33: Formação do híbrido de ressonância após retirada do hidrogênio do carbono com hibridização sp^3 no ciclopentadieno.

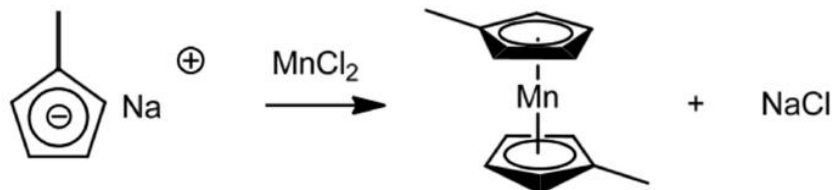


Fonte: Elaboração própria.

Na segunda etapa do processo, adiciona-se ao reator cloreto de manganês sólido, em formato de pó seco. Tal composto reage com o metilciclopentadieno de sódio por meio de uma reação de substituição, gerando como produtos o dimetilciclopentadieno de manganês e cloreto de sódio, conforme indicado na Figura 34.

A substituição do íon de sódio pelo íon de manganês acontece pela diferença da carga nuclear efetiva. Ou seja, a carga +2 no íon de manganês favorece a afinidade do mesmo ao eletrófilo frente à carga +1 do íon de sódio. Além disso, os sítios de ligação do átomo de manganês permitem a ligação com uma segunda molécula de MCPD.

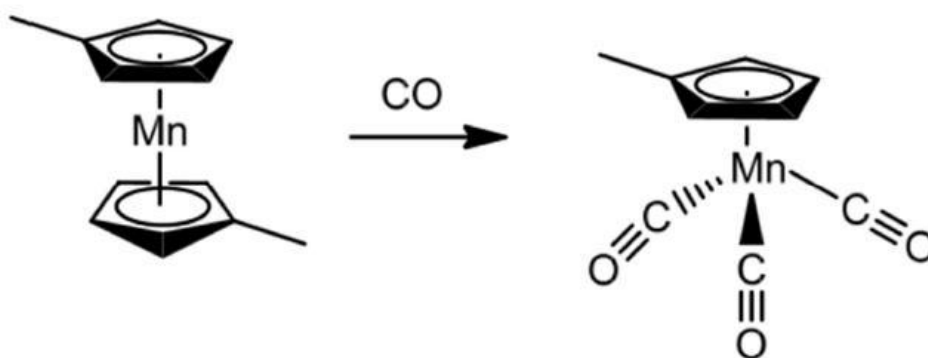
Figura 34: Reação de substituição do íon de sódio pelo íon de manganês no metilciclopentadieno de sódio, produzindo o dimetilciclopentadieno de manganês e o cloreto de sódio.



Fonte: (CSB, 2009).

Na terceira e última etapa da produção de MCMT, a carbonilação, o gás monóxido de carbono é adicionado sob pressão ao sistema pelo fundo do reator e é borbulhado na mistura reacional. Nesta etapa, ocorre a substituição de uma das moléculas de metilciclopentadieno por três moléculas de monóxido de carbono, dando origem ao complexo organomanganês MCMT, conforme Figura 35.

Figura 35: Reação de carbonilação do metilciclopentadieno por meio da inserção de gás monóxido de carbono sob pressão.



Fonte: (CSB, 2009).

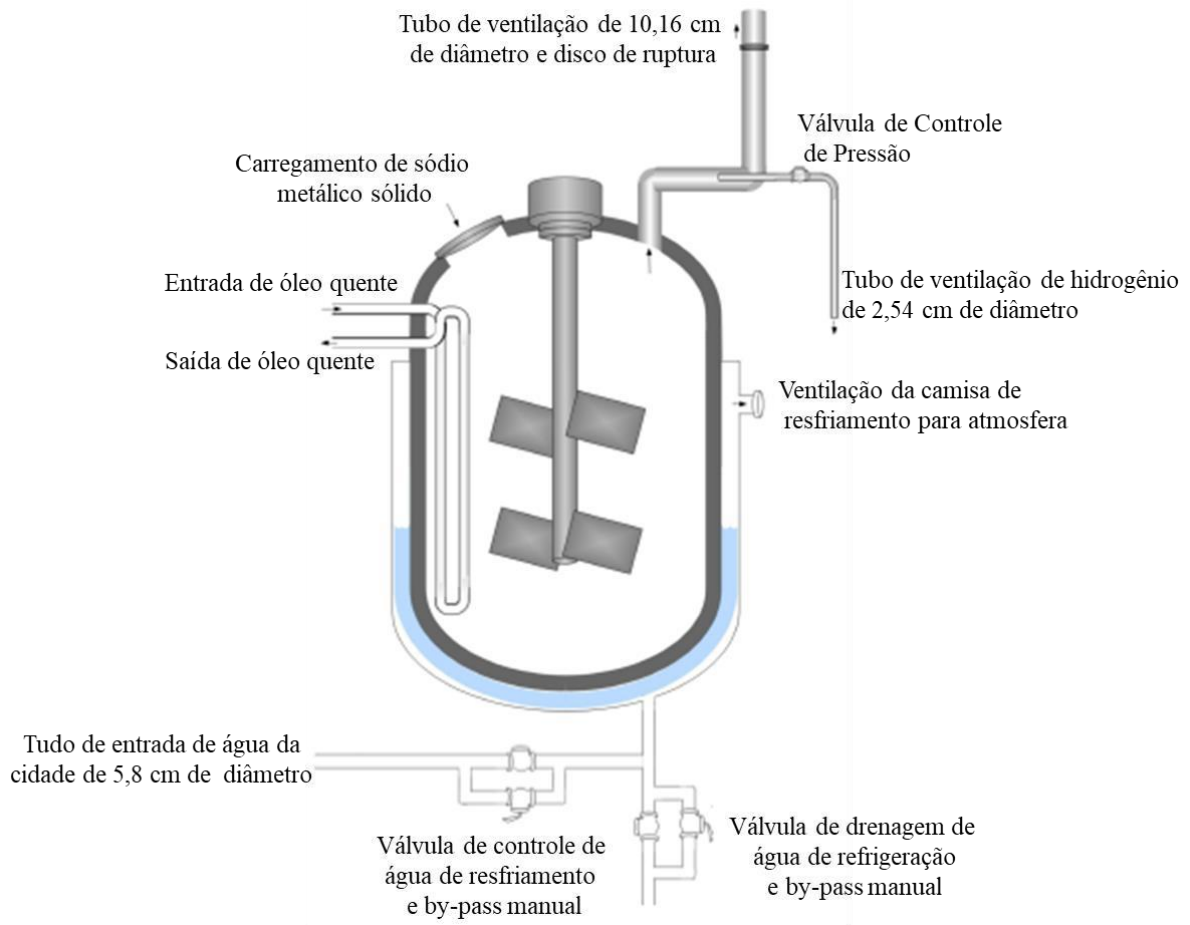
É importante destacar que a inserção do monóxido de carbono sobre pressão é essencial para viabilizar a substituição do ligante metilciclopentadieno pelas três moléculas de monóxido de carbono. As altas pressões corroboram para a ocorrência de um deslocamento de equilíbrio,

que favorece a troca do MCPD pelo monóxido de carbono, uma vez que este último é um ligante mais fraco.

IV.3. Processo Produtivo

Conforme mencionado anteriormente, o processo produtivo para a obtenção do MCMT consiste em uma reação química subdividida em três etapas, todas ocorrendo sequencialmente no interior de um único reator batelada, conforme ilustra a Figura 36. O reator em questão foi originalmente construído em 1962, pela *National Annealing Box Company* para suportar uma pressão interna de 8,27 MPa (1200 psig). Cerca de 39 anos depois, em 2001, a T2 realizou a aquisição deste equipamento e contratou uma empresa especializada em vasos de pressão para reformar, modificar e testar o reator. A principal modificação realizada foi a redução da pressão máxima de trabalho de 8,27 MPa (1200 psig) para 4,14 MPa (600 psig).

Figura 36: Esquemático do reator utilizado para produção de MCMT na T2 Lab.



Fonte: Adaptado de CSB (2009).

A condução do processo em escala industrial exigia aquecimento e resfriamento, respectivamente. O aquecimento era realizado por meio da troca de calor promovida pela inserção de óleo quente em uma tubulação de 7,62 cm de diâmetro instalada no interior do reator. A refrigeração era realizada por meio de uma camisa de resfriamento, que cobria três quartos da parte inferior do reator, onde era inserida água à temperatura ambiente fornecida pelo consórcio da cidade. A troca de calor entre a parede externa do reator e a parede interna da camisa de resfriamento resultava na evaporação da água de resfriamento e o vapor resultante era retirado do sistema por meio de uma tubulação conectada ao topo da camisa, que direcionava o vapor para a atmosfera.

O início da batelada se dava por meio da alimentação das substâncias reagentes da primeira etapa da reação. O dímero de metilciclopentadieno e a diglima, ambos líquidos, eram alimentados por meio de um sistema de controle computacional. O sódio metálico sólido, por sua vez, era adicionado manualmente por um operador, que inseria a matéria prima em uma válvula de gaveta de 15,24 cm de diâmetro, posicionada na parte superior do reator.

Após a alimentação dos reagentes, o *startup* da batelada e o acompanhamento da mesma eram realizados de forma computadorizada, por meio do controle da temperatura e pressão do sistema. Na sala de controle, o operador iniciava o aquecimento da mistura por meio do ajuste inicial do *setpoint* da temperatura do óleo em 182,2°C e a pressão do reator em 0,34 MPa (49,3 Psig). O gás hidrogênio formado nesta primeira etapa era imediatamente conduzido a um tubo de 2,54 cm de diâmetro, instalado em uma ramificação do tubo de ventilação, logo abaixo do disco de ruptura. Esse tubo possuía uma válvula de controle de pressão, responsável pela eliminação do excesso de gases, evitando a sobrepessão no reator.

Quando a temperatura da mistura reacional atingia cerca de 98,9°C, o operador iniciava a agitação a fim de homogeneizar os componentes. A agitação do sistema reacional e o aumento de temperatura permitiam um aumento na taxa de reação da metalação. Após a temperatura interna do reator alcançar cerca de 148,9 °C, cessava-se o aquecimento com óleo quente. Neste momento, o calor liberado pela reação de metalação era suficiente para dar prosseguimento ao aumento da temperatura do sistema. O final da primeira etapa da reação acontecia quando a temperatura atingisse cerca de 176,7 °C e assim, adicionava-se, por meio do sistema de controle, mais um reagente ao vaso reacional, o cloreto de magnésio sob forma de pó seco (segunda etapa reacional).

Quando a temperatura reacional atingia 182,2°C, era necessário iniciar o resfriamento do sistema. Desta forma, por meio do sistema de controle e com base na taxa de aumento da temperatura da reação, injetava-se água na camisa do reator para promover o resfriamento do sistema. O coeficiente de transferência de calor era manipulado de acordo com o ajuste da vazão de água de resfriamento no sistema.

O último reagente a ser inserido no reator era o monóxido de carbono. Tal inserção também era realizada pelos mecanismos de controle de processo, permitindo a entrada do gás sob pressão no reator. Assim, a terceira e última etapa reacional era realizada, finalizando a batelada. Após a etapa de carbonilação, o operador do processo realizava uma destilação da mistura com o objetivo de separação do MCMT e diglima. O metilciclopentadieno restante e o cloreto de sódio, resíduos do processo, eram removidos como um sólido para descarte. A diglima, no entanto, era recuperada para reutilização no processo.

IV.4. Análise do Acidente

A presente seção tem por objetivo realizar a análise do acidente sob o ponto de vista do RBPS e posteriormente discutir recomendações de ações que evitariam a ocorrência do mesmo. Considerando que os dois principais fatores contribuintes do acidente - a falha no sistema de refrigeração da camisa do reator e a ocorrência da reação *runaway* - se relacionam, respectivamente, ao estudo de controle e instrumentação e cinética química e reatores, tais campos de estudos serão destacados durante a análise.

Conforme mencionado anteriormente, a explosão na planta da *T2 Lab.* apresentou uma magnitude equivalente a uma explosão de cerca de 635 kg de TNT, se tratando de um dos acidentes mais energéticos investigados pela CSB. A explosão se deu devido a ocorrência de uma reação *runaway* que acarretou o aumento de temperatura e pressão no reator. Segundo descrito pela CSB, algumas possibilidades para a ocorrência da reação *runaway* são a contaminação cruzada no reator, contaminação de matérias-primas, concentração inadequada de matérias-primas, variação de concentração de produtos químicos dentro do reator, aplicação de calor excessivo e refrigeração insuficiente.

Segundo a CSB, o cenário de contaminação cruzada no reator pode ser considerado improvável, uma vez que algumas bateladas anteriores que apresentaram contaminação geraram apenas um baixo rendimento e a polimerização do lote. Além disso, foi reportado pela

empresa a ocorrência de uma reação *runaway* no primeiro lote da batelada, com o reator ainda limpo, o que evidencia que a contaminação cruzada do reator não deve ser considerada como um fator relevante para a promoção da reação *runaway*. O cenário de contaminação das matérias-primas também pode ser considerado igualmente improvável, uma vez que todos os materiais utilizados no dia do acidente foram provenientes do mesmo lote de outras bateladas.

De acordo com cálculos realizados pela CSB, pode-se também desconsiderar a aplicação de calor excessivo como uma causa provável da reação *runaway*, uma vez que o aquecimento do sistema era realizado por meio da troca de calor com óleo quente e o sistema atingiria aproximadamente a temperatura de 149°C, temperatura esta que o sistema de resfriamento era capaz de reduzir.

Assim sendo, apesar do sistema de resfriamento possuir uma capacidade de troca térmica cerca de 10 vezes superior ao sistema de aquecimento via óleo quente, a reação *runaway* elevou a temperatura à patamares que o sistema de resfriamento não era mais capaz de controlar. Sendo assim, o resfriamento insuficiente do sistema será considerado como principal causa para o acidente, conclusão esta consistente com o relatado pelas testemunhas, de que o operador, minutos antes da explosão, reportou um problema no resfriamento da camisa do reator.

É importante destacar, ainda, que apesar da liderança da empresa *T2 Lab.* ser composta por um engenheiro químico e um químico, ambos com experiências anteriores na indústria química, estes não possuíam conhecimento sobre riscos relacionados à reatividade dos processos. No caso específico do curso de engenharia química das universidades estadunidenses, a temática de segurança de processos focada na reatividade não era sequer parte integrante do currículo. Dessa forma, ambos estavam despreparados para lidar com as especificidades deste processo, que envolvia uma reação química com grandes riscos devido à sua natureza exotérmica e à toxicidade e inflamabilidade de muitos dos reagentes empregados.

Pode-se dizer que a falta de conhecimento dos riscos do processo por parte dos donos da empresa se relaciona ao elemento “Competência em Segurança de Processo”, componente do 1º pilar do RBPS. Tal elemento evidencia a necessidade de aplicação de práticas de gestão que sejam capazes de identificar necessidades de aprendizagem no âmbito da segurança de processo. Assim, o compartilhamento de experiências e desenvolvimento de competências dos profissionais envolvidos são essenciais para a tomada de decisões baseadas em risco.

Ainda pode-se mencionar desvios com relação à conformidade regulatória por parte da *T2 Lab.*, o que se relaciona ao elemento “Conformidade com Padrões e Normas”, pertencente ao 1º pilar da RBPS. O EPCRA (“*The Emergency Planning and Community Right-to-Know*”

Act”) é uma lei estadunidense criada em 1986 com o objetivo de auxiliar o desenvolvimento de planejamento das comunidades para lidar com possíveis emergências químicas. Tal lei requer que as indústrias reportem sobre o armazenamento, uso e liberação de substâncias perigosas aos governos federal, estadual e local.

A Comissão Estadual de Resposta a Emergências (“*State Emergency Response Commission*” - SERC) e Comitês locais de planejamento de emergência (“*Local emergency planning committees*” - LEPCs) exigem relatórios anuais das instalações que armazenam e/ou processam substâncias extremamente perigosas (“*Extremely Hazardous Substances*” - EHSs). Tais documentos são denominados relatórios de Tier II e contém a listagem dos químicos utilizados pela empresa, bem como as quantidades utilizadas.

Assim, tais relatórios auxiliam as equipes de emergência sobre os potenciais perigos, caso ocorra um acidente químico em uma instalação. É essencial que os socorristas estejam familiarizados com os perigos dos produtos listados, porém estes dependem que as empresas identifiquem precisamente quais produtos químicos estão presentes em seus *sites*.

No caso dos químicos utilizados pela *T2 Lab.*, apenas o MCMT estava classificado como EHS. Uma vez que a empresa produzia milhares de quilos de MCMT a cada batelada e armazenava-o por um determinado período antes de comercializá-lo, era obrigatório o envio do relatório anual ao LEPC e ao SERC. Muito embora a *T2 Lab.* tenha apresentado os relatórios anuais de Tier II, estes não incluíam o MCMT. Devido ao relatório incompleto, os socorristas que prestaram serviço no dia do acidente não tinham conhecimento sobre os riscos do químico, que é tóxico por ingestão, inalação e absorção pela pele (HAKKINEM, 1983).

IV.4.1. Cinética química e Reatores

a) Discussão

De acordo com CSB (2007), durante a fabricação do 42º lote de MCMT, a *T2 Lab.* aumentou o volume da produção em cerca de um terço, porém não há registros sobre a realização de testes que verificassem a influência de tal alteração nos riscos do processo. Tal fato se relaciona ao 6º elemento do terceiro pilar do RBPS, denominado “Gestão de mudanças”, que aborda justamente a necessidade de se avaliar detalhadamente o impacto das alterações propostas sob a segurança do processo, caracterizando-se, assim, como uma etapa essencial de reavaliação de riscos. Dessa forma, a implementação do aumento do volume de batelada sem

uma prévia reavaliação de riscos configura-se como um significativo desvio ao que se é proposto pelo RBPS, comprometendo diretamente a segurança do processo em questão.

Conforme verificado no Capítulo II, o aumento da concentração de reagentes tem influência direta na constante de velocidade da reação. Isso porque o aumento da concentração proporciona um aumento na quantidade de choques efetivos entre as moléculas, culminando em uma maior taxa de conversão no interior do reator. Dessa forma, um maior volume de reagentes proporciona o aumento da energia produzida pela reação e provavelmente resulta em modificações nos requisitos de resfriamento e alívio de pressão.

Conforme dito anteriormente, a empresa *T2 Lab.* desenvolveu seu processo produtivo de MCMT baseado em pesquisas de patentes. Sabe-se, no entanto, que tais documentos possuem como foco a descrição da química envolvida no processo, porém os riscos associados ao mesmo geralmente não são documentados. De acordo com pesquisas realizadas pela CSB, a empresa *T2 Lab.* possuía pouca documentação sobre o processo produtivo e, além disso, não foi encontrada documentação específica que abordasse os riscos do processo.

Devido à falta de informação relativa aos perigos do processo, a realização de ensaios em escala laboratorial se torna especialmente necessária. A *T2 Lab.* realizou ensaios laboratoriais utilizando um reator de vidro de capacidade de 1 litro, com o objetivo de melhor compreender as reações envolvidas e determinar o rendimento máximo do processo. De acordo com o que foi reportado pela empresa, não foi observado comportamento exotérmico extremo e a temperatura máxima dos testes atingiu 193°C. Dessa forma, como não foi investigado o comportamento da reação em temperaturas superiores, o potencial de surgimento de uma reação *runaway* não foi identificado.

Conforme mencionado anteriormente, a *T2 Lab.* verificou a ocorrência de reações *runaway* em menor proporção em bateladas em escala comercial anteriores. Considerando que a explosão se deu justamente devido, dentre outros motivos, à uma reação *runaway*, pode-se inferir que os aprendizados de tais incidentes não foram incorporados pela empresa, seja pela não realização de uma investigação suficientemente detalhada ou pela não realização de qualquer tipo de investigação. Dessa forma, conclui-se que o primeiro elemento do 4º pilar do RBPS, denominado “Investigação de Eventos de Segurança de Processos” não foi adequadamente considerado no gerenciamento da segurança de processos.

Na tentativa de simular o ocorrido no dia do acidente, a CSB realizou testes em células de laboratório (Figura 37) que indicaram que, além da reação entre o sódio metálico e o metilciclopentadieno, o aumento descontrolado da temperatura proporcionou uma reação ainda

mais energética entre o sódio e o solvente diglima quando a temperatura interna da célula de teste atingiu 198,9°C. Essa segunda reação resultou no aumento da pressão e temperatura do reator para cerca de 220,6 MPa por minuto e 1300°C por minuto, respectivamente¹. Tal aumento de pressão e temperatura foram capazes de promover o estouro da célula utilizada para o teste.

Figura 37: Célula utilizada pela CSB para os testes laboratoriais de produção de MCMT com a fórmula da batelada da T2 Lab.

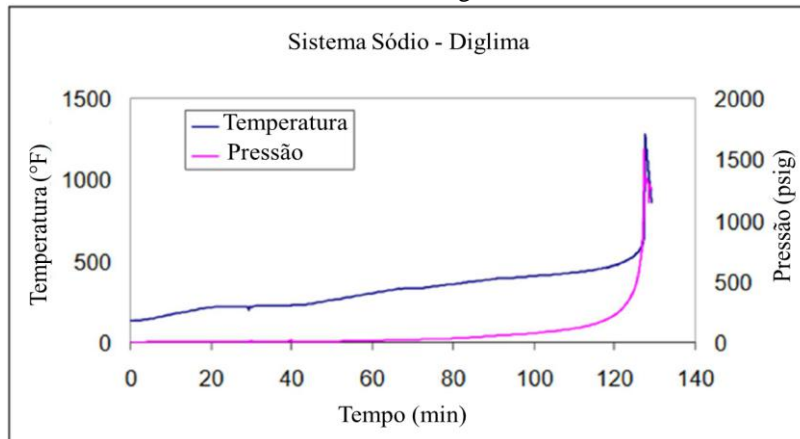


Fonte: (CSB, 2009).

Os resultados observados na célula de teste pela CBS foram quantificados e indicaram a ocorrência de uma forte reação exotérmica em sistema fechado, conforme representado pelo aumento exponencial das curvas de pressão e temperatura (Figura 38). O aumento exponencial nestes parâmetros também foi observado quando o CBS decidiu testar a fórmula da batelada usual realizada pela T2 Lab., conforme Figura 39.

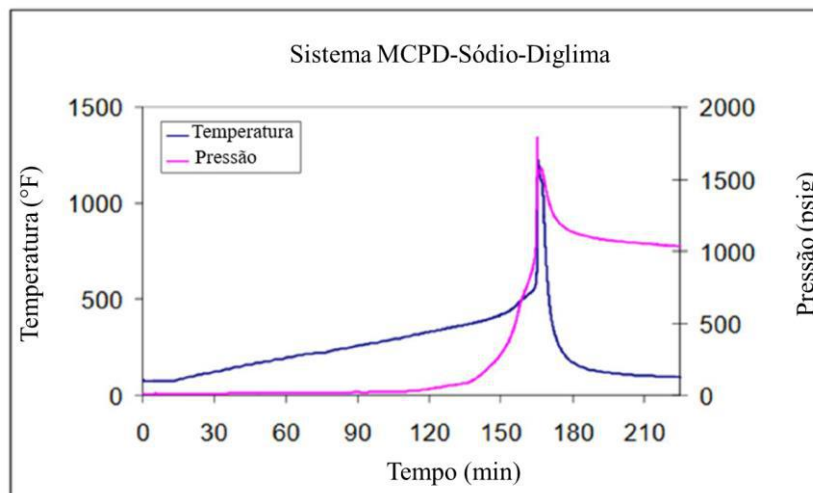
¹ No original: "The pressure and temperature rise during the second exothermic reaction were about 32,000 psig per minute (2,206 bar per minute) and 2340°F per minute (1300°C per minute), respectively, and burst the test cells".

Figura 38: Aumento exponencial de pressão e temperatura característico da reação entre sódio e diglima.



Fonte: Adaptado de CSB (2009).

Figura 39: Aumento exponencial de pressão e temperatura característico da reação da fórmula da batelada usual da T2 Lab.



Fonte: Adaptado de CSB (2009).

A análise microscópica da reação *runaway* mostra que o aumento exponencial da taxa de calor resultante da própria reação exotérmica é capaz de fornecer energia suficiente para ativação de reações indesejadas e inesperadas, o que pode trazer grandes riscos quando o mecanismo reacional de todas as reações do processo não é completamente compreendido. Tal fato se relaciona diretamente com o 1º elemento do 2º pilar do RBPS, denominado “Gestão do conhecimento do processo”. O conhecimento do processo, neste caso, significa entender todos os riscos que a reação pode gerar caso algum elemento de controle falhe e associar isto ao risco da planta industrial. Entender os mecanismos da reação, bem como a possibilidade de ocorrência de reações paralelas é essencial para manter o processo seguro.

Além disso, pode-se relacionar tal contexto ao elemento “Identificação de Perigos e Análises de Riscos”, componente do 2º pilar do RBPS. O fato de a T2 Lab. ter analisado as especificidades do processo em escala industrial apenas via estudos laboratoriais que não empregaram temperaturas suficientemente altas para se verificar a possibilidade de ocorrência de reações *runaway* impacta diretamente na identificação dos perigos e posterior análise de riscos do processo. De acordo com investigações realizadas pela CSB de acidentes anteriores que envolveram reação runaway, sabe-se que testes em laboratório não são determinantes para se estimar tendências de processo, em especial nos que envolvem reações químicas. Ainda, no caso de previsão de temperaturas do processo, pode-se gerar valores bastante subestimados, o que compromete diretamente a segurança do processo.

Por sua vez, o elemento “Identificação de Perigos e Análise de Risco” aborda a importância de um gerenciamento adequado dos riscos do processo por meio de estudos como APR e HAZOP. A análise de riscos do processo permitiria estabelecer limites seguros para determinadas variáveis do processo, bem como identificar estratégias para evitar situações de riscos ou mitigar consequências. No caso do processo em batelada em questão, uma análise de risco adequada evitaria a ocorrência de uma reação *runaway* na medida em que avaliaria potenciais desvios do processo e mau funcionamento dos equipamentos envolvidos, como por exemplo falha do agitador, perda de resfriamento, contaminação de matérias-primas, dentre outras causas comuns de reações descontroladas. Caso um estudo de HAZOP, por exemplo, tivesse sido desenvolvido, certamente a necessidade de estudos da termodinâmica e da cinética da reação química envolvida teria sido identificada, bem como as limitações dos sistemas de resfriamento e de alívio de pressão.

Durante o processo investigativo do acidente, a CSB não encontrou evidências de que a empresa tenha desenvolvido o HAZOP, o que caracteriza uma grande fragilidade no gerenciamento de riscos do processo, uma vez que a falta de conhecimento sobre os riscos do processo torna as atividades produtivas extremamente imprevisíveis e arriscadas. Além disso, no que tange a produção de MCMT, sabe-se que todas as três etapas reacionais envolvem matérias primas tóxicas, inflamáveis e/ou com alta reatividade, o que aumenta consideravelmente os riscos do processo. Exemplos de produtos químicos perigosos empregados no processo, sejam reagentes, intermediários ou produtos da reação, são o sódio metálico, monóxido de carbono, hidrogênio e compostos organometálicos.

b) Recomendações

A análise e estudo do acidente sob o viés da cinética química indica que os dois principais fatores relacionados ao mesmo são o aumento na concentração de reagentes sem a realização de uma análise de risco associada a tal alteração e o desconhecimento por parte da *T2 Lab* sobre as possibilidades de ocorrência de reações paralelas e indesejadas.

Em virtude dos problemas encontrados no acidente, a primeira recomendação se relaciona ao descumprimento ao 6º elemento do terceiro pilar do RBPS, denominado “Gestão de Mudanças”. O aumento de concentração dos reagentes durante o *scale-up* deveria incluir mudanças nos procedimentos, sobretudo a realização de uma nova análise de riscos do processo, o que poderia ter sido desenvolvida por meio da confecção de um HAZOP ou APR, por exemplo.

A elaboração de um HAZOP associado a esta mudança deveria incluir um nó na corrente de alimentação dos reagentes utilizando “vazão de fluxo/maior” como palavra guia. Isso tornaria possível a identificação da necessidade de um segundo nó no reator batelada acompanhado das palavras-guia “pressão/maior” e “temperatura/maior”. Essa análise deveria trazer como resultado recomendações para a planta, tais como: modificação ou revisão do projeto original, disponibilidade de ativação do sistema secundário de resfriamento, mudanças nos procedimentos de segurança, aumento na frequência de manutenção preventiva, sobretudo as relacionadas ao sistema de refrigeração, melhorias nas proteções contra incêndio e explosão, além de treinamentos dos funcionários para emergências.

A segunda recomendação se refere à busca em se conhecer detalhadamente todos os mecanismos reacionais que envolvem o processo, seja na literatura e na busca por patentes ou até mesmo na confecção de testes em escala laboratorial/piloto que auxiliem no entendimento do comportamento dos parâmetros mais críticos do processo, tais como pressão e temperatura. Os riscos e perigos associados à reatividade química das substâncias utilizadas no processo químico podem ser consultados, por exemplo, por meio da Planilha de Reatividade Química (CRW, 2022), desenvolvida pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (“*National Oceanic and Atmospheric Administration*” - NOAA), instituição associada ao governo estadunidense que faz parte do Departamento de Comércio dos Estados Unidos.

Em apoio às investigações realizadas pelo CSB, a *Fauske & Associates*, uma das empresas líderes em segurança de processos, realizou uma consulta ao CRW e encontrou sérios riscos associados à possibilidade de peroxidação da diglima (FAUSKE, 1998). Isto é, a diglima pode se tornar um peróxido, composto altamente reativo, quando submetida à evaporação. Tal

condição pode resultar em reações paralelas com o sódio, como por exemplo a formação de compostos metálicos explosivos muito instáveis. Além disso, o calor gerado pela reação química pode iniciar uma explosão, há a possibilidade de ignição espontânea de reagentes ou produtos, liberação de produtos tóxicos gasosos e geração de líquidos corrosivos (THEIS, 2014).

De acordo com a investigação realizada pelo CSB após o acidente, foi identificado que a literatura das patentes associadas ao processo de fabricação do MCMT já indicava a possibilidade de uma reação secundária mais energética entre o sódio metálico e o solvente diglima quando a temperatura reacional ultrapassasse 198,9°C. A *T2 Lab*, no entanto, conduziu a etapa de metalação com a temperatura em torno de 176,7°C, resultando em uma margem de segurança de apenas 22,2°C. Dessa forma, a janela de tempo hábil para tomar as devidas ações caso o sistema de controle de resfriamento falhasse era pequena, o que tornava a operação bastante arriscada.

IV.4.2. Controle e Instrumentação de Processos

a) Discussão

Conforme mencionado anteriormente, a CSB definiu o resfriamento insuficiente do reator como a causa raiz do acidente. Além disso, em termos de instrumentação de processo, pode-se citar que os dispositivos de alívio de pressão empregados no sistema não foram capazes de evitar a sobrepressão no reator. Apesar da falha de tais dispositivos não terem sido considerados a causa raiz do acidente, caso estes tivessem sido projetados adequadamente a partir da consideração da possibilidade de uma reação *runaway*, o alívio de pressão poderia ter sido capaz de evitar a explosão do reator.

O sistema de resfriamento não apresentava redundância em seu projeto e, portanto, estava suscetível a falhas de ponto único, dentre elas: falha fechada ou parcialmente fechada da válvula de suprimento de água, falha aberta ou parcialmente aberta da válvula de drenagem de água, falha do sistema pneumático usado para abrir e fechar as válvulas de água, obstrução total ou parcial na tubulação de abastecimento de água, indicação errônea de temperatura, dentre outros.

Após o acidente, foram realizadas entrevistas com os funcionários da empresa, que alegaram que a *T2 Lab* não realizava manutenção preventiva e que os componentes do sistema

de refrigeração eram, em geral, utilizados até o momento em que apresentassem falhas. Durante uma das bateladas, por exemplo, a válvula responsável pelo dreno de água do sistema falhou e teve de ser reparada imediatamente. Apesar de erros humanos na operação e falhas no próprio sistema de controle serem possíveis causas para o resfriamento insuficiente do reator, não há indícios que tais fatores de fato ocorreram.

É importante ressaltar que os procedimentos operacionais disponíveis no momento do acidente não incluíam instruções de emergência para possíveis problemas de refrigeração. No entanto, os procedimentos operacionais anteriores incluíam instruções de emergência que instruíam a abertura total da válvula de abastecimento de água e a válvula de desvio manual. Ainda, durante as investigações observou-se que a fonte secundária de água (utilizada como reserva) não estava imediatamente disponível para utilização em caso de emergência. Tal fato relaciona-se diretamente ao elemento “Gerenciamento de emergência”, pertencente ao 3º pilar do RBPS. Sabe-se que além da implementação de um plano de emergência e do gerenciamento de recursos de resposta, é essencial que a empresa mantenha uma periodicidade de aplicação de exercícios que simulem situações de emergência, de forma a manter seu pessoal treinado para caso ocorram.

Além disso, outros dois elementos foram negligenciados: o elemento denominado “Procedimentos Operacionais”, pertencente ao 3º pilar e o elemento denominado “Gestão do conhecimento do processo”, pertencente ao 2º pilar. As instruções de emergência para falha no controle de resfriamento não estavam disponíveis, sendo necessário aguardar a chegada do engenheiro químico responsável para se ter alguma ação. Além disso, os operadores não conheciam a fundo o processo e dessa forma não puderam atuar imediatamente para sanar o problema.

Outro fator relevante de ser mencionado relaciona-se aos instrumentos de alívio de pressão do reator. Tais equipamentos foram dimensionados de acordo com as operações normais, sem considerar possíveis desvios gerados por condições de emergência. O disco de ruptura, por exemplo, foi projetado de acordo com a pressão máxima esperada de hidrogênio durante uma operação normal e, portanto, foi dimensionado para ser rompido a uma pressão de 2,75 MPa (400 psig). No entanto, de acordo com os dados obtidos dos testes em laboratório, a CSB concluiu que é extremamente improvável que tal instrumento de alívio de pressão, uma vez dimensionado para ser rompido a 2,75 MPa (400 psig), fosse capaz de evitar a explosão do reator após a ocorrência da segunda reação exotérmica.

Segundo a CSB, a única possibilidade de o disco de ruptura ter sido capaz de evitar o acidente seria a partir do emprego de um modelo de instrumento capaz de aliviar a pressão durante a ocorrência da primeira reação exotérmica, em um valor inferior a 2,75 MPa. Assim, o MCPD e o solvente diglima seriam retirados do sistema em fase gasosa, juntamente com o excesso de calor e de hidrogênio, evitando assim a ocorrência da segunda reação exotérmica. Tendo em vista a pressão normal de operação de 0,34 MPa (49,3 psig), o estudo realizado pela CSB concluiu que caso a T2 Lab tivesse empregado um disco de ruptura que se rompesse a uma pressão de 0,52 MPa (75 psig), é bastante provável que a reação *runaway* tivesse sido evitada.

Sabe-se, ainda, que a empresa *T2 Lab* não foi capaz de prover a documentação relacionada ao dimensionamento do disco de ruptura, fato este que se relaciona ao elemento “Gestão do Conhecimento do Processo”, pertencente ao 2º pilar da RPBS. Conforme já mencionado anteriormente, este elemento consiste na compilação de toda a análise documental associada a um determinado processo, tendo como objetivo principal manter as informações precisas, completas e compreensíveis para que possam ser acessadas sob demanda.

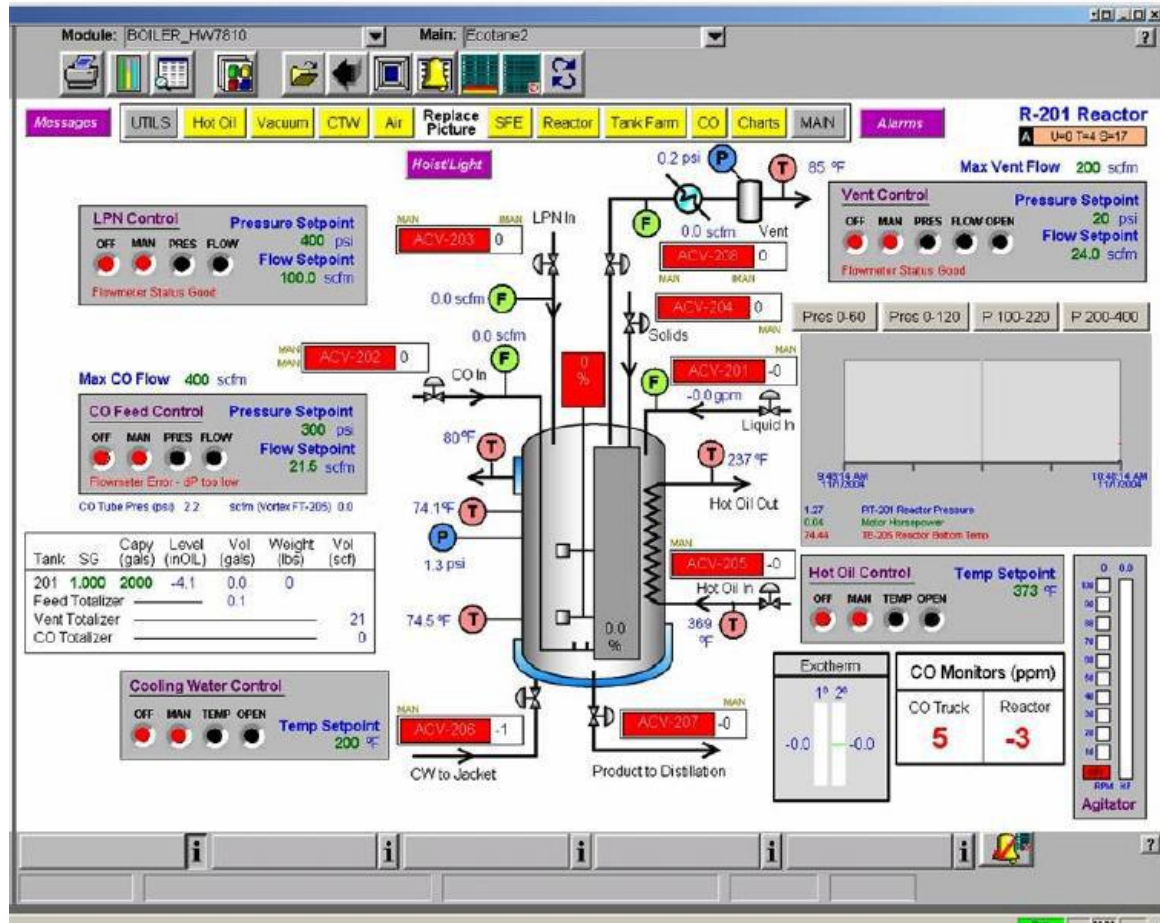
Com relação ao reator batelada empregado no processo, sabe-se que o mesmo não foi projetado especificamente para o processo de produção de MCMT, mas sim foi reutilizado de um outro processo de forma a reduzir custos. Os ajustes realizados para adaptá-lo não levaram em consideração o limite ideal de segurança da válvula de alívio, se opondo diretamente ao que se é recomendado pelo 3º elemento do pilar Gerenciamento de Riscos, denominado “Integridade e Confiabilidade de Ativos”. Tal elemento, conforme mencionado no Capítulo III, se refere à garantia de que os equipamentos empregados no processo estejam projetados corretamente e instalados de acordo com suas especificações e, além disso, que permaneçam em condições adequadas de uso até o momento em que necessitem substituição (VERSONI, 2020). Assim, ao se empregar um reator projetado para um outro processo, os riscos associados à confiabilidade deste equipamento se tornam bastante elevados.

Segundo os procedimentos operacionais, a partir do momento em que o sistema atingisse a temperatura de 182,2°C, o aquecimento do reator deveria cessar e a etapa de refrigeração seria iniciada. No entanto, como já mencionado, a falha no sistema de resfriamento culminou no aumento expressivo da temperatura do sistema, o que promoveu o aumento da taxa da reação, gerando uma grande quantidade de hidrogênio, que aumentou a pressão do sistema. Nesse ponto, a válvula de alívio, localizada na tubulação de saída do hidrogênio, já não era capaz de manter a pressão do sistema a 0,34 MPa (50 psig).

Quando a pressão do sistema atingiu 400 psig, o disco de ruptura foi rompido, porém o rompimento do mesmo não foi capaz de regularizar a pressão do reator, pois a taxa de produção de hidrogênio era superior à vazão de retirada de gás do sistema. Assim, devido ao aumento contínuo da pressão, o reator não resistiu e explodiu. Além da explosão, houve um incêndio associado, uma vez que hidrogênio e líquidos inflamáveis estavam presentes no sistema.

A Figura 40 ilustra a tela do sistema empregado para a operação do processo de produção do MCMT. Na imagem pode-se observar as variáveis de processo controladas, tais como as temperaturas de entrada e saída do óleo quente, a temperatura do topo e fundo do meio reacional, pressão no interior do reator, dentre outros.

Figura 40: Tela do sistema utilizado para a operação do processo de produção do MCMT pela T2 Lab.



Fonte: (CSB, 2009).

b) Recomendações

Após a melhor compreensão dos fatores contribuintes ao acidente, pode-se realizar recomendações de ações e procedimentos do ponto de vista de controle e instrumentação que são relevantes para a segurança de processos e que até mesmo poderiam ter evitado a ocorrência

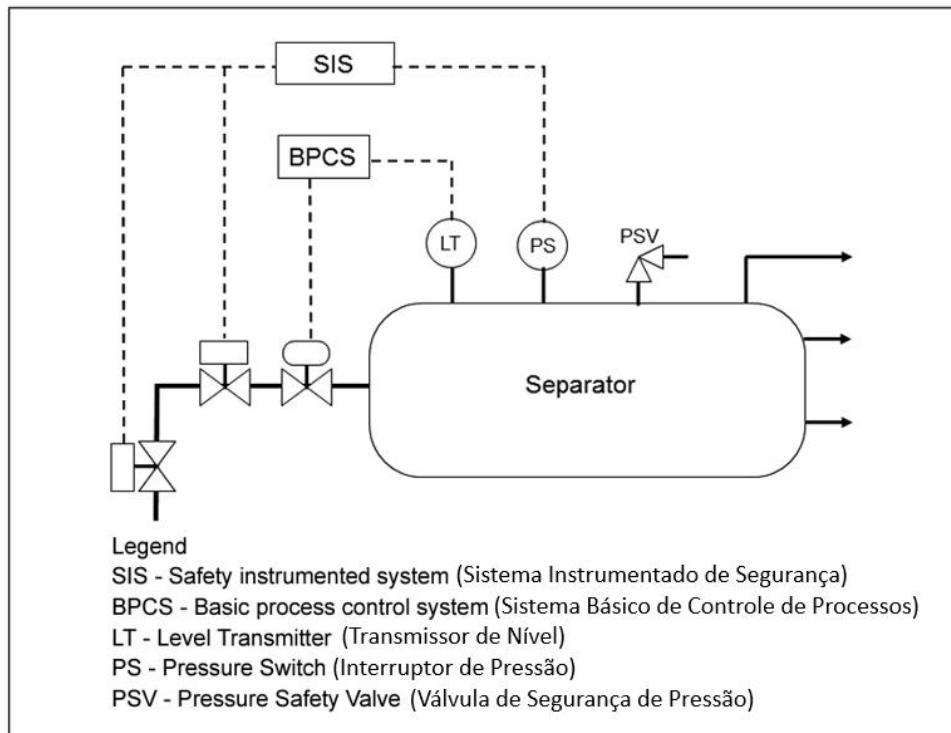
do acidente. De maneira geral, os dois principais erros do ponto de vista de controle foram a falha no resfriamento do reator e os instrumentos de alívio de pressão mal projetados. Dessa forma, serão abordadas recomendações no que diz respeito a estes dois tópicos.

Conforme descrito no relatório da CSB, o sistema de resfriamento do reator não possuía redundância de projeto e, assim, era suscetível a falhas de ponto único, ou seja, caso apenas um equipamento envolvido no controle do processo falhasse, todo o sistema estaria imediatamente comprometido. Tal comportamento é extremamente danoso à segurança, uma vez que aumenta consideravelmente os riscos envolvidos na condução do processo. Como forma de se evitar que erros na instrumentação do processo comprometam todo o sistema, é essencial que sejam implementadas diferentes camadas de segurança que, em conjunto, sejam capazes de reduzir significativamente os riscos. Assim, quando uma camada de controle falha, a próxima camada de defesa é essencial para que o processo permaneça em condições seguras.

Um exemplo dessas camadas é o Sistema de Instrumentado de Segurança (“*Safety Instrumented System*” - SIS). Ele é composto por sensores, controladores e elementos de controle finais e possui como objetivo levar o processo a um estado seguro quando as condições normais de operação são violadas. Quando comparado a sistemas contínuos, a implementação do SIS para sistemas em batelada tende a ser mais trabalhosa, uma vez que se trata de um sistema transiente (STEINHAUSER, 2019). A Figura 41 representa a função de controle e a função instrumentada de segurança para um exemplo de processo de separação.

Funções instrumentadas de segurança, no entanto, não são responsáveis pelo controle de variáveis de processo, mas sim pelo monitoramento das mesmas. Caso alguma destas ultrapasse seus limites adequados (em geral devido ao mau funcionamento do sistema de controle), o sistema instrumentado de segurança inicia sua atuação. Como exemplo, pode-se citar o *shutdown* do processo, que permite que o mesmo seja interrompido e, dessa forma, acidentes sejam evitados (GRUHN & LUCCHINI, 2019).

Figura 41: Esquemático da função de controle e função de segurança do processo para um exemplo de processo de separação.



Fonte: Adaptado de GRUHN & LUCCHINI (2019).

Assim, uma vez que, de acordo com a CSB, o sistema de resfriamento do reator era suscetível a falhas de ponto único e não possuía um sistema de emergência de resfriamento, conclui-se que o controle de temperatura utilizado pela *T2 Lab.* no reator batelada possuía apenas o sistema de controle associado, sem a presença do SIS. Assim, o emprego de um SIS nesse caso torna-se especialmente vantajoso, pois adicionaria mais uma camada de proteção ao sistema.

Além disso, outro fator importante de se mencionar é que os equipamentos de alívio de pressão foram projetados com configurações inadequadas ao processo desenvolvido (PASMAN, 2015). Por exemplo, conforme mencionado anteriormente, o disco de ruptura utilizado para aliviar a sobrepressão no reator foi projetado para romper a uma pressão de 400 psig, quando na verdade deveria ter sido projetado para romper a 75 psig para evitar a ocorrência da segunda reação exotérmica, responsável pelo aumento da temperatura e pressão do sistema.

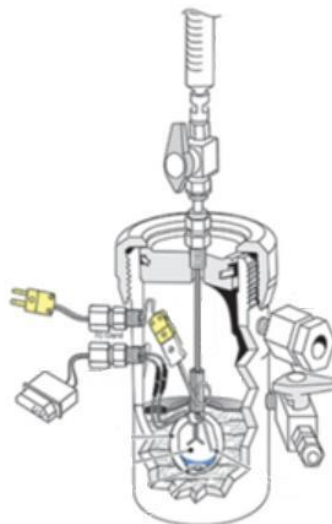
Assim, tal erro de projeto associa-se diretamente a uma falha na verificação dos potenciais riscos do processo. Dessa forma, recomenda-se a realização de um estudo minucioso das reações envolvidas, em especial em termos de termodinâmica e cinética química. Isto

proporcionará um entendimento real acerca dos riscos de sobrepressão envolvidos e, dessa forma, se torna possível projetar adequadamente os instrumentos de alívio de pressão.

Além disso, sabe-se que a válvula de alívio não foi capaz de evitar a sobrepressão no reator, pois a taxa de produção de hidrogênio foi superior à taxa de retirada de material do reator. De forma a se padronizar e organizar as informações acerca do projeto de válvulas de alívio, desde os anos 1970 há uma cooperação internacional entre representantes da indústria, institutos de pesquisa e consultores no *Design Institute for Emergency Relief Systems* (DIERS), formado sob o apoio do *American Institute of Chemical Engineers* (PASMAN, 2015).

Pode-se citar como exemplo de abordagem para auxiliar no *design* de válvulas de alívio a ferramenta denominada *Advanced Reactive System Screening Tool* (ARSST), desenvolvida com base na ferramenta *Reactive System Screening Tool* (PASMAN, 2015). Trata-se de uma abordagem prática e não onerosa que utiliza um calorímetro como equipamento para dimensionar os requisitos de alívio de pressão para sistemas químicos reativos. A Figura 42 ilustra o equipamento utilizado para realização do método.

Figura 42: Equipamento empregado para o desenvolvimento do método *Advanced Reactive System Screening Tool* (ARSST).



Fonte: (FAUSKE, 2022).

Os ensaios utilizando este método são capazes de verificar o aumento de temperatura e pressão durante uma reação *runaway* e, dessa forma, torna possível a previsão da taxa de retirada de energia e gás que deve ser aplicada ao processo em escala comercial. O aparato para o teste ARSST está disponível comercialmente para o teste de avaliação de risco térmico. Tal

teste foi empregado pela própria CSB durante o desenvolvimento do relatório de investigação do acidente.

Aparentemente, a *T2 Lab* não aplicou corretamente, ou sequer aplicou, o conhecimento e a metodologia proveniente do DIERS para projetar a válvula de alívio de forma a se obter o valor da taxa de alívio de pressão suficiente para evitar a reação descontrolada (PASMAN, 2015). Tal estudo prévio, caso bem realizado, poderia ter sido fundamental para evitar o acidente.

No que tange a malha empregada no controle de temperatura do sistema, o conteúdo do relatório emitido pela CSB não apresenta informações sobre tal. Dessa forma, será recomendada a malha de controle mais adequada do ponto de vista teórico, considerando as especificidades requeridas do sistema.

O controle em cascata apresenta-se como uma excelente alternativa a ser recomendada. Tal configuração é bastante empregada industrialmente e é particularmente útil quando existem distúrbios associados à variável manipulada. No caso do reator exotérmico utilizado pela *T2 Lab*, a variável manipulada (vazão de fluido refrigerante da camisa do reator) pode sofrer alterações devido a distúrbios tais como perda de pressão e variação de temperatura do fluido refrigerante. Conforme descrito previamente no Capítulo II, esta configuração diferencia-se por possuir uma malha de controle secundária responsável pelo controle da variável manipulada. Assim, torna-se possível compensar variações da MV de forma mais rápida, uma vez que não é necessário aguardar que haja um efeito na variável controlada para que a ação de controle seja tomada (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

Tal característica é extremamente benéfica para o caso do reator exotérmico empregado pela *T2 Lab*, pois reduz consideravelmente a possibilidade de variações significativas de temperatura no interior do reator, evitando o descontrole térmico. Sem o controle em cascata, os efeitos dos distúrbios na vazão de fluido refrigerante seriam detectados na temperatura no interior do reator somente após terem ocorrido, o que, a depender da magnitude da variação de temperatura, poderia impedir que houvesse um intervalo de tempo suficiente para uma ação reativa por parte do operador. Além da vantagem de permitir uma compensação de variações na variável manipulada de forma mais rápida, o controle em cascata não requer que o distúrbio seja necessariamente medido, o que facilita consideravelmente sua implementação.

No que tange o tipo de controlador utilizado, pode-se mencionar, ainda, que o emprego do modo derivativo em sua sintonia é especialmente útil no caso de processos com reações exotérmicas. Conforme dito anteriormente no Capítulo II, caso o sistema associado ao controle

da temperatura do reator possua uma ação derivativa, as consequências seriam antecipadas e o sistema tomaria as ações corretivas para redução da temperatura (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

V. CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento do presente trabalho, pode-se concluir que os objetivos previamente determinados foram cumpridos, sendo estes: análise do acidente ocorrido na empresa *T2 Lab* e avaliação da influência de falhas no controle e instrumentação de processos e na cinética química na ocorrência do mesmo, análise de possíveis falhas nos elementos do RBPS e desenvolvimento de recomendações que, caso tivessem sido empregadas, poderiam ter evitado a ocorrência do acidente.

Conforme pôde ser observado ao longo do capítulo anterior, o acidente ocorrido na *T2 Lab* exemplifica claramente o aspecto multidisciplinar associado à segurança de processos. Diversos fatores contribuintes podem ser associados a este acidente, desde os relacionados a comportamentos humanos, cultura de segurança de processos e análise de perigos e riscos até os fatores relacionados ao emprego de instrumentação e equipamentos inadequados no processo. Em particular, o estudo de caso desenvolvido se aproxima a dois campos de estudo da engenharia química: o controle e instrumentação de processos e a cinética química e reatores. Os principais fatores contribuintes ao acidente, a falha no sistema de resfriamento do reator e a ocorrência da reação *runaway*, estão associados, respectivamente, a estes dois campos.

Além disso, a magnitude do acidente, bem como a especificidade da ocorrência de uma reação *runaway* de proporções inesperadas, foram responsáveis por estimular a recomendação, por parte da CSB, para a alteração curricular do curso de engenharia química das universidades estadunidenses. Assim, recomendou-se que a temática de estabilidade química e estudos dos perigos da reatividade, até então não presentes na ementa do curso, fossem incorporados a mesma.

Conforme mencionado em CSB (2009), de acordo com pesquisa realizada em 2006 pelo Centro de Segurança de Processos Mary Kay O'Connor ("*Mary Kay O'Connor Process Safety Center*" - MKOPSC), um dos centros de segurança de processos mais influentes mundialmente, que atende a indústria, governo, academia e o público, apenas 11% dos 180 departamentos de engenharia química pesquisados exigiam educação em segurança de processos no currículo básico do bacharelado em engenharia química. Outros 13% ofereciam o curso de segurança de processos, porém não em caráter obrigatório da grade curricular.

Como visto anteriormente, apesar dos proprietários da empresa *T2 Lab* possuírem experiência prévia na indústria química, nenhum deles havia trabalhado anteriormente com processos químicos reativos e, além disso, conforme mencionado, não possuíram educação em

segurança de processos durante o curso de graduação. Dessa forma, ambos não possuíam o *know-how* necessário para avaliar e reconhecer os riscos de reatividade da produção de MCMT, fato este que se caracteriza como um dos motivadores do acidente.

De maneira geral, pode-se dizer que as principais causas para o acidente da *T2 Lab* se referem à falta de informação sobre segurança de processos, a falta de entendimento do potencial da reação *runaway*, *design* impróprio dos equipamentos pertencentes ao sistema de alívio de pressão, além da não realização da análise de perigos e riscos do processo (CSB, 2009).

A falta do estudo de gerenciamento de riscos aliado à falta de conhecimento da reação química do processo fez com que os proprietários da empresa não compreendessem a possível magnitude da reação *runaway*. A ocorrência de uma reação *runaway* já havia sido observada durante os testes com o reator de 1 L (CSB, 2009), porém como o sistema de resfriamento foi capaz de contê-la, cessaram-se as pesquisas acerca do ocorrido. Assim, a não realização da análise de riscos do processo de forma consistente caracteriza-se como um ponto chave contribuinte para a ocorrência do acidente. Caso a mesma tivesse sido realizada, sistemas críticos, tal como a refrigeração do reator, seriam previamente identificados e, assim, medidas preventivas poderiam ter sido tomadas caso estes apresentassem falhas (THEIS, 2014).

Ainda no âmbito da análise de riscos, pode-se também evidenciar a importância da gestão de mudanças, ou seja, da reavaliação dos riscos do processo caso deseje-se realizar alguma modificação no processo produtivo. De maneira geral, sabe-se que qualquer tipo de *scale-up* em um sistema que envolva reação química pode trazer riscos, uma vez que o aumento da quantidade de reagentes aumenta a energia do sistema o que, em especial no caso de reações exotérmicas, deve ser minuciosamente monitorado. No caso da *T2 Lab*, uma gestão de mudanças falha impediu o reconhecimento do potencial altamente exotérmico da reação *runaway* no *scale-up* do processo.

Segundo Elston (2014), em caso de processos com reação química exotérmica, recomenda-se que os sistemas de alívio de pressão e de resfriamento sejam superestimados por no mínimo 50% e idealmente 100%. Além disso, é essencial que haja redundância no *design* destes sistemas de forma que, caso um dos equipamentos falhe, haja um segundo disponível que possa prevenir o acidente. Além disso, o autor evidencia a necessidade de sempre se compreender o mecanismo reacional envolvido e, ainda, compreender como a reação pode ser seguramente interrompida caso condições inesperadas ocorram.

Theis (2014) propôs em seu artigo algumas recomendações para um projeto mais seguro de processos químicos reativos. Inicialmente, é essencial que o mecanismo reacional seja plenamente compreendido, além das condições de operação do processo (faixa de operação de temperatura e pressão, requisitos de projeto do equipamento, dentre outros). Além disso, a realização da identificação dos perigos do processo é essencial, sendo realizada por meio da pesquisa em folhas de dados de segurança de materiais, pesquisa em literatura, estudo de possíveis reações paralelas devido a condições inesperadas, realização de testes em laboratório, dentre outros.

Ainda, Theis (2014) destaca a necessidade de se compreender os riscos do processo em termos de gravidade e probabilidade. Para tanto, a obtenção de dados de teste adiabático e de cinética, identificação de possíveis reações indesejadas em caso de desvios no processo, mensuração das quantidades e taxas de geração de calor e gás no processo, dentre outros, são exemplos de atividades que corroboram para se obter um melhor entendimento do processo.

Em termos de controle de processo, é essencial que se tenha sistemas de segurança associados, de forma que, caso haja a falha do sistema de controle, seja possível evitar a ocorrência do acidente. Assim, é essencial que a empresa possua diferentes camadas de proteção contra situações adversas que o processo pode vir a experimentar, tais como proteção contra situações de sobrepressão, alarmes funcionando corretamente, desenvolvimento de alterações nos procedimentos do processo caso necessário, projeto adequados do sistema de alívio de emergência, dentre outros. Por fim, recomenda-se ainda que sejam implementadas medições acerca da segurança do processo, tais como documentação das faixas de operação seguras, realização de manutenção preventiva, treinamento de pessoal, dentre outros.

Com relação ao estudo do acidente da *T2 Lab*, pode-se dizer que a abordagem no entendimento do ocorrido pode apresentar três enfoques distintos: foco nas falhas relacionadas à tecnologia, no sistema de gestão ou no comportamento humano. No presente trabalho, as falhas relacionadas à tecnologia foram analisadas do ponto de vista do controle e instrumentação e da cinética química e reatores e as falhas relacionadas ao sistema de gestão sob o ponto de vista do RBPS. Assim, uma sugestão para trabalhos futuros se refere ao estudo do acidente sob o ponto de vista de falhas no comportamento humano. Dessa forma, temáticas tais como a cultura de segurança de processos na empresa e falha humana poderiam ser mais amplamente discutidas.

Além disso, pode-se recomendar como proposta a trabalhos futuros o desenvolvimento de uma simulação da explosão ocorrida na *T2 Lab* através do emprego do *software* gratuito

ALOHA. Dentre outras finalidades, o software *ALOHA* pode ser utilizado para realização de simulações que permitam compreender o alcance dos efeitos físicos de incêndios e explosões. Com isso, pode-se verificar as consequências geradas por tais acidentes nas localidades próximas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGOSTINI, M. S. **Análise de riscos em processos envolvendo reações exotérmicas**. 2006. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2006.
- ALCÂNTARA, A. F. de C.; BARROSO, H. S.; PILÓ-VELOSO, D. Reduction of amides by boranes. **Química nova**, v. 25, n. 2, p. 300-311, 2002.
- AICHE. American Institute of Chemical Engineers. **Risk Based Process Safety Overview: A summary of the risk-based process safety (RBPS) management approach as detailed in Guidelines for Risk Based Process Safety**. Nova Iorque: Center for Chemical Process, 2014.
- ANP. Regulamento Técnico do Sistema de Gerenciamento da Segurança Operacional das Instalações Marítimas de Perfuração e Produção de Petróleo e Gás Natural. **ANP**, 2007. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/seguranca-operacional-e-meio-ambiente/arq/regulamento_sgso.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2022.
- BEQUETTE, B. Wayne. **Process Control: Modeling, Design, and Simulation**. Upper Saddle River, N.J. Prentice Hall PTR, 2002.
- BOWONDER, B. An analysis of the Bhopal accident. **Project Appraisal**, v. 2, p. 157-168, set. 1987.
- CASTILHO, Daniel Longo *et al.* Sistema de Gestão de Segurança em laboratórios de Ensino e Pesquisa: Uma visão inicial. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n.12, p. 94638-94658, dec. 2020.
- CCPS. **Guidelines for Risk Based Process Safety: A summary of risk based process safety (RBPS) management approach as detailed in Guidelines for Risk Based Process Safety**. 2014. Disponível em: <<https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/summaries/overview-of-risk-based-06-25-14.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2022.
- CCPS. **Guidelines for Risk Based Process Safety (CCPS)**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- CCPS. **Segurança de processos com base em riscos durante tempos disruptivos**. 2020 [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/rbps_durante_o_covid-19_port_final_version.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2022.
- CENTEMERI, L. Seveso: o desastre e a Directiva. **Laboreal**, Coimbra, 2010.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Risco de Acidente de Origem Tecnológica - Método para decisão e termos de referência, 2011.

CETESB, Seveso. Análise de Risco Tecnológico, 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/analise-risco-tecnologico/grandes-acidentes/seveso/>> Acesso em: 22 mar. 2022.

CROWL, D. A & LOUVAR, J. F. **Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications**. 2. ed. Local: New Jersey: Prentice Hall PTR. 2002.

CRUZ, A. V. A. DA. **Processos de downstream aplicados na conversão de materiais lignocelulósicos**. repositorio.unesp.br, 13 ago. 2021.

CRW 4.0.3 for Windows Download. AIChE. Disponível em: <<https://www.aiche.org/node/506831/download/732d32281fb40e3af7971a778527b05c>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

CSB. STATES., U. **Refinery explosion and fire (15 killed, 180 injured): BP, Texas City, Texas, March 23, 2005**. Washington, D.C.: U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, 2007.

CSB. T2 Laboratories, Inc. Runaway Reaction (Four killed, 32 Injured). **Investigation Report**, Florida, set 2009.

DUNJÓ, Jordi *et al.* Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review. **Journal of hazardous materials**, v. 173, n. 1-3, p. 19-32, 2010.

ELSTON, H. J. Runaways and scale-ups. **Journal of Chemical Health and Safety**, v. 21, n. 3, p. 1, maio 2014.

FAUSKE & ASSOCIATES, “Advanced reactive system screening tool”, 2022. Disponível em: <<https://www.fauske.com/arsst-advanced-reactive-system-screening-tool>>.

FERNANDES, G. A. B. **Otimização de rota sintética para a obtenção de compostos diidrobenzofurânicos bioativo**. 2019.

GRUHN, Paul; LUCCHINI, Simon. **Safety Instrumented Systems: A Life-Cycle Approach**, 2019.

HAKKINEM, P.J.; MORSE, C.C.; MARTIN, F.M.; DALBEY, W.E.; HASCHEK, W.M.; WITSCHI, H.R.; Potentiating effects of oxygen in lungs damaged by methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl, cadmium chloride, oleic acid and antitumors drugs. **Toxicology and applied pharmacology**. p. 157-168, 1983.

H. SCOTT FOGLER; LEBLANC, S. E.; RIZZO, B. Strategies for creative problem solving. **Upper Saddle River**, Nj: Prentice Hall, 2014.

HSE, "A review of safety culture and safety climate literature for the development of the safety culture inspection toolkit", 2005. Disponível em: <<https://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr367.pdf>>.

INCROPERA, F.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**, 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2014.

ISIADINSO, Chinedu Charles. BP Texas City Refinery Disaster: Accident & Prevention Report. 2015.

LEITE, F. S. L. **Sistema de Gestão de Segurança de Processo Baseada em Risco na Indústria do Petróleo**. Projeto de Graduação (Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2018.

MAIA, S. S. G. J, **Modelagem e simulação do processo de Desidratação do Etanol a Eteno**. 2015. 148 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MARCHI, B. DE; FUNTOWICZ, S.; RAVETZ, J. **O acidente industrial ampliado de Seveso: paradigma paradoxo**. Editora FIOCRUZ, p. 129–48, 2022

MARTINS, M. R & NATACCI, F. B. Metodologia para análise preliminar de riscos de um navio de transporte de gás natural comprimido. **Congresso Pan-Americano de Engenharia Naval, Transporte Marítimo e Engenharia Portuária**. p. 1-15. 2009.

MORAIS, G. R. **Estudo teórico sobre o afastamento da idealidade de reatores ideais: reação de saponificação do acetato de etila**. 2015. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

NOGUEIRA, André Moreira; ASSUNÇÃO, Marina Heil; VAZ JUNIOR, Carlos André. Panorama Geral de um Sistema de Gestão de Segurança de Processos Baseado no Risco (RBPS) no Contexto da Indústria Química. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.8, p. 79210-79240 aug. 2021

OCTAVE LEVENSPIEL. **Chemical reaction engineering**. Hauptbd. New York; Weinheim: Wiley, 1998.

OGUNNAIKE, Babatunde A.; RAY, W. Harmon. **Process Dynamics, Modeling and Control**. Estados Unidos da América: Oxford University Press, 1994.

OLIVEIRA, L. F. Implicações do Acidente da Refinaria de Texas City para a Segurança de Processo. Apresentação para a alta liderança da BRASKEM. Camaçari, Bahia. 2007.

OLIVEIRA, N. M. B.; **Fundamentos de cinética e introdução ao cálculo de reatores**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2017.

OTWAY, H., & Amendola, A. (1989). Major Hazard Information Policy in the European Community: Implications for Risk Analysis. *Risk Analysis*, 9(4), 505–512.

PASMAN, H. **Industrial Processing Systems, Their Products and Hazards**. Risk Analysis and Control for Industrial Processes - Gas, Oil and Chemicals, p. 1–31, 2015.

PSOE - PROGRAMA DE SEGURANÇA OPERACIONAL ESPECÍFICO, 2015. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.anac.gov.br/assuntos/legislacao/legislacao-1/planos-e-programas/psoe-anac/@_@display-file/arquivo_norma/PSOE-ANAC.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2022.

SANTOS, V. A. & VASCONCELOS E.C. Extrapolação de dados cinéticos obtidos em reatores químicos homogêneos. **Revista Química & Tecnologia**, Pernambuco, ano 1, n.1, p. 11-19, jul/dez. 2002.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores: Aplicação na Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Synergia, 2009.

SEBORG, Dale E; EDGAR, Thomas F.; MELLICHAMP, Duncan A. **Process Dynamics and Control**. 2ª edição. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

SM-ICG, Industry Safety Culture Evaluation Tool and Guidance, 2019 [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://skybrary.aero/sites/default/files/bookshelf/4630.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

SOLOMAN, Sabrie. **Sensors Handbook**. Segunda Edição. Estados Unidos da América: The McGraw-Hill Companies, 2010.

SOUZA Jr., M. B. & TRICA, D. Modelagem e Controle de Processos. Apostila. 2020. Acesso em 15 março 2022.

STEINHAUSER, E. P. Addressing the challenges of implementing safety instrumented systems in multi-product batch processes. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 57, p. 164–173, jan. 2019.

TABERNER, C. S; DA CUNHA, R. B. **Desidratação do etanol por pervaporação com membranas**, 2010. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

THEIS, A. E. Case study: T2 Laboratories explosion. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, Burr Ridge, v. 30, p. 296-300, 2014.

VARADARAJAN, S. et al. **Report on scientific studies on the factors related to Bhopal toxic gas leakage**.1985.

VAZ JUNIOR C. A., **Análise de Riscos**, 2018 [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.eq.ufrj.br/docentes/cavazjunior/HAZOP.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

VELTRI, L. R.P. **O acidente de Bhopal – discussão do evento iniciador no contexto da RBPS**, 2020. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

VENKIDASALAPATHY, J. A.; KRAVARIS, C. Safety-centered process control design based on dynamic safe set. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, Texas, v. 65, p. 104126, maio 2020.

VERSONI, Julia Aparecida. **Segurança de processos na indústria 4.0**. 2020. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2020.

VIANA, A.N.C.; BORTONI, E.C.; et al., **Eficiência Energética: Fundamentos e Aplicações**. 1.ed. Campinas, 2012.

ZURICH, **Riscos das reações químicas reações de “Runaway”**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.zurich.com.br/-/media/project/zwp/brazil/docs/riskengineering/publicacoestecnicas/informativo_risk_engineering_consolidado_riscos_das_reacoes_quimicas_riscos_de_runaway_a02.pdf?la=pt-br>. Acesso em: 16 jun. 2022