



# **Aplicação das Metodologias HAZOP e LOPA em Unidade de Produção de Ácido Sulfúrico por processo de contato.**

**Juliana Garambone Merege  
Max William de Mello Morais Santos**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadores:**

**Armando Lucas Cherem da Cunha  
Carlos André Vaz Junior**

**Julho de 2017**

# **Aplicação da Metodologia LOPA em Unidade de Produção de Ácido Sulfúrico por processo de contato.**

***JULIANA GARAMBONE MEREGE***

***MAX WILLIAM DE MELLO MORAIS SANTOS***

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

Aprovado por:

---

Andrea Medeiros Salgado, D.Sc

---

Caetano Moraes, Ph.D

---

Valéria de Castro Almeida, D.Sc

Orientado por:

---

Armando Lucas Cherem da Cunha, DSc.

---

Carlos Andre Vaz Junior, DSc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2017

Merege, Juliana Garambone; Santos, Max William de Mello Moraes.

Aplicação da Metodologia LOPA em Unidade de Produção de Ácido Sulfúrico por processo de contato. Rio de Janeiro:UFRJ/EQ, 2017. 110p

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadores: Carlos Andre Vaz Junior & Armando Lucas Cherem da Cunha.

I. Intertravamentos. II. Ácido Sulfúrico. III. Segurança de Processos. IV. Análise de Risco.

V. HAZOP. VI. LOPA.

(Graduação – UFRJ/EQ).

“Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, pois tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me protegem.”

(Salmos 23:4)

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus por todas as graças concedidas em nossas vidas até o presente momento e pelas que estão por vir.

Agradecemos aos pais, por todo carinho e apoio psicológico, além de sempre acreditarem em nosso potencial e não nos deixar desanimar.

Agradecemos aos irmãos por estarem ao nosso lado, vendo o desenrolar da nossa história e sempre torcendo positivamente.

Agradeço também as inúmeras amizades que fizemos na faculdade.

Agradeço aos orientadores Prof. Carlos André e Armando, os quais nos auxiliaram completamente em todos os processos desse trabalho.

Agradeço à MB Consultoria pelo material de apoio sobre o processo de contato e por suas explicações detalhadas e atenciosas.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida pelo governo federal no programa Ciência sem Fronteiras.

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

**Aplicação da Metodologia LOPA em Unidade de Produção de Ácido Sulfúrico por processo de contato.**

Juliana Garambone Merege  
Max William de Mello Morais Santos  
Julho, 2017

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha, D. Sc.  
Carlos Andre Vaz Junior, D. Sc.

O Ácido Sulfúrico é o composto inorgânico mais utilizado no planeta (ABIQUIM, 2015). Trata-se de uma solução de sulfato de hidrogênio extremamente forte e corrosiva. À temperatura ambiente, apresenta-se como líquido incolor, viscoso e oxidante. Sua variedade de aplicações é tão grande que a produção deste ácido pode ser um dos principais indicadores econômicos de um país (HOFFMANN, 2001). Serve como insumo para refino de petróleo, reagente de sulfonação de compostos orgânicos, acidificante em banhos de galvanoplastia, matéria-prima de fertilizantes, detergentes, de nylon, de explosivos, de outros ácidos fortes, dentre muitas outras aplicações.

Visando atender a mercados e legislações cada vez mais exigentes, a indústria química mundial desde a década de 1980 direciona seus investimentos não só para a minimização de custos mas também para a prevenção e mitigação de riscos operacionais (NASCIMENTO, 2016). É neste contexto que surge a Segurança de Processos.

O objetivo do presente trabalho é propor uma planta padrão de produção de ácido sulfúrico por processo de contato e executar as metodologias HAZOP (Hazards Operability) e LOPA (Layers of Protection Analysis) sobre a mesma. Para tal, foi desenhado um fluxograma detalhado do processo. A planta não se refere a nenhuma unidade industrial específica, mas atende a todas as exigências mínimas de performance e de integração energética já implementadas na indústria mundial de ácido sulfúrico, principalmente as de grande porte. É portanto adaptável a muitos casos específicos e pode ser usada como base para análises mais aprofundadas. O HAZOP identificou 31 cenários potencialmente perigosos, os quais foram reduzidos a níveis toleráveis através da metodologia LOPA.

## Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	8
1.1 – A INDÚSTRIA QUÍMICA.....	8
1.2 – OBJETIVOS E METODOLOGIA.....	9
Capítulo 2 – Conceitos e Revisão Bibliográfica.....	10
2.1– REPRESENTATIVIDADE DA INDÚSTRIA QUÍMICA NO BRASIL.....	10
2.2– ACIDENTES DE PROCESSO .....	11
2.3 – SEGURANÇA DE PROCESSOS.....	12
2.4 – A RELAÇÃO ENTRE AUTOMAÇÃO E ANÁLISE DE RISCOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA.....	16
Capítulo 3 – Processo de Produção de Ácido Sulfúrico .....	18
3.1 – VISÃO GERAL DO PROCESSO .....	18
3.2 – ETAPAS DETALHADAS DO PROCESSO DE CONTATO .....	19
3.3 – MONTAGEM DO FLUXOGRAMA .....	33
Capítulo 4 – Análise de Risco .....	34
4.1 - HAZOP X APR.....	34
4.2 - MATRIZ DE RISCO .....	36
4.3 - METODOLOGIA HAZOP .....	39
4.4 - ESTUDO DE LOPA (LAYERS OF PROTECTION ANALYSIS) .....	46
4.5 - SIL (SAFETY INTEGRITY LEVEL).....	48
4.6 - BARREIRAS /IPL (INDEPENDENT PROTECTION LAYER) X SALVAGUARDAS .....	50
4.7 – TABELA PARA ESTUDO DE LOPA E DETERMINAÇÃO DE SIL REQUERIDO ...	50
Capítulo 5 – Resultados da Análise de Risco .....	56
5.1 – RESULTADO DO HAZOP .....	56
5.2 – RESULTADOS DO LOPA.....	62
Capítulo 6 – Conclusão.....	64
6.1 – CONSIDERAÇÕES SOBRE FLUXOGRAMA E METODOLOGIAS USADAS .....	64
6.2 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas.....	66
ANEXO 1: FLUXOGRAMA COM A DESCRIÇÃO E OS NÓS.....	71
ANEXO 2: TABELA DE CENÁRIOS DO HAZOP.....	72
ANEXO 3: ESTUDO DE LOPA.....	93

# Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo visa introduzir a importância da indústria química, assim como os objetivos e as metodologias do presente trabalho.

## 1.1 – A INDÚSTRIA QUÍMICA

A natureza sempre serviu de fonte para a produção de todo e qualquer recurso. Estes, renováveis ou não, são passíveis de manipulação pelo ser humano, transformando-se em produtos com finalidade específica. A engenharia estuda tais rotas de transformação e o vem fazendo em ritmo compatível com demandas de consumo cada vez mais exigentes quanto à eficiência, escala, segurança e custo.

O processo químico é um aspecto fundamental deste cenário, uma vez que praticamente todas as rotas de transformação da matéria apresentam ao menos uma etapa química, seja esta uma reação, uma operação unitária ou um fenômeno de transporte. Portanto, garantir a operação segura e compatível com as exigências técnicas e de mercado é primordial para a viabilidade de qualquer indústria química. Neste trabalho, entende-se por indústria química os seguintes segmentos: A) Químicos Inorgânicos; B) Resinas e Elastômeros; C) Fibras, Fios, Cabos e Filamentos Contínuos Artificiais e Sintéticos; D) Defensivos Agrícolas; E) Produtos de Limpeza; F) Farmoquímicos e Farmacêuticos; G) Perfumaria e Cosméticos; H) Tintas, Vernizes, Esmaltes e Afins; e H) Produtos de Preparação Química Diversos (DUARTE, 2012).

Em 2005, o valor captado pelos setores acima nos Estados Unidos atingiu US\$549 bilhões, US\$189 bilhões na Alemanha, US\$95 bilhões na Itália, US\$122 bilhões no Japão e superando, globalmente, a marca do trilhão de dólares. Vale ressaltar que, os volumes produzidos na indústria química também são impressionantes, por exemplo: ainda em 2005, a produção de ácido sulfúrico atingiu 37 milhões de toneladas nos Estados Unidos, 19 na Europa, 6,5 no Japão e 4,5 na China (ABIQUIM, 2012). Segundo a consultoria financeira Consultancy UK, o setor químico movimentou US\$ 4,1 trilhões em 2013 e é esperado que chegue a US\$ 5,1 trilhões em 2020.

Essa grandiosidade pode ser explicada pela necessidade dos produtos derivados da indústria química utilizados em vários campos, como por exemplo: tratamento de água e esgotos, até a produção e distribuição de alimentos, a preservação e recuperação da saúde e o lazer, a construção civil, a produção metal-mecânica e as tecnologias de informação. Apenas uma pequena parte da produção industrial química se dirige diretamente ao consumidor: mais de dois terços chegam ao usuário na forma de automóveis, imóveis, equipamentos de todos os tipos, alimentos e outros bens, essenciais ou não (GALEMBECK,2007).

## **1.2 – OBJETIVOS E METODOLOGIAS**

No presente trabalho, interessou-se pelo segmento Químicos Inorgânicos, mais especificamente pela síntese de ácido sulfúrico. O processo a ser estudado é conhecido como processo de contato.

Os conceitos fundamentais serão discutidos em detalhes nos capítulos 2 e 3.

Como objetivo, foi focado o aspecto da segurança operacional de um processo de produção de ácido sulfúrico, buscando-se observar os possíveis acidentes que possam ocorrer dentro do processo por meio de análise de risco, além de se identificar possíveis barreiras para melhorar a integridade do sistema.

O processo foi discutido através de um fluxograma, elaborado para representar uma planta real com o maior detalhamento possível. Contudo, não foram especificados todos os dados de correntes e de equipamentos, uma vez que o presente trabalho visa atender a diferentes capacidades de produção, servindo como base para análises mais aprofundadas.

Faz-se necessário, portanto, primeiramente conhecer as etapas do processo, as quais são explicadas no capítulo 3. Em seguida, no capítulo 4, serão definidas as duas metodologias escolhidas para análise de risco: HAZOP e LOPA. Os resultados de ambas são complementares e serão apresentados no capítulo 5. Finalmente, o capítulo 6 apresentará as conclusões, assim como sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2 – Conceitos e Revisão Bibliográfica

Este capítulo visa introduzir a importância da indústria química, assim como a importância do setor de segurança de processos dentro do ramo industrial.

### 2.1– REPRESENTATIVIDADE DA INDÚSTRIA QUÍMICA NO BRASIL

De acordo com a revista FORBES, a indústria química do Brasil cresceu expressivamente nos últimos 15 anos, crescimento esse dado com o aumento das importações. Antes de 2007, o déficit comercial do setor variou de US\$ 6 para US\$ 9 bilhões, mas em 2014, ele subiu para US\$ 31,2 bilhões. O primeiro ponto relevante é o consumo interno crescente, o qual superou a produção, além do aumento da renda estimulando o consumo de produtos químicos, o qual superou a capacidade de produção local. Em segundo, a importação de produtos químicos de alto valor cresceu mais do que as exportações, em parte porque as empresas brasileiras estão melhor posicionadas para produzir commodities químicas de menor valor. (MEZZADRINI,2016)

Esta tendência pode ameaçar a sustentabilidade da indústria química do Brasil. O aumento das importações dos produtos finais, muitas vezes está relacionado com a diminuição da produção interna de produtos químicos utilizados para produzir, por exemplo, pneus e brinquedos. Vários segmentos químicos oferecem oportunidade para que empresas brasileiras desempenhem um papel maior no mercado global. Outros segmentos nos quais o Brasil já é competitivo poderiam florescer com mais investimentos em novas tecnologias. Bain & Company, empresa de consultoria, estima que essas oportunidades podem gerar de US\$ 33 a US\$ 47 bilhões até 2030, e poderia reduzir o déficit comercial de US\$ 22 a US\$ 38 bilhões por ano. Os segmentos com maior potencial poderiam gerar até 19 mil novos empregos durante o mesmo período. (MEZZADRINI,2016)

Com as possibilidades que o mercado oferece e o interesse das grandes corporações em expansão, o aumento na utilização de capacidade instalada cresce proporcionalmente com a possibilidade de acidentes de processo.

## 2.2– ACIDENTES DE PROCESSO

Na área de segurança de processos, os termos acidente e incidente são usados de formas distintas. O termo “incidente” indica qualquer não conformidade do processo, por exemplo uma perturbação na temperatura ou a ausência de equipamento de proteção para funcionários (CRAWLEY, 2015). O incidente pode ou não evoluir para um acidente (CASCAES, 2013).

Acidentes envolvendo segurança de processo podem ter efeitos catastróficos e podem resultar em múltiplas mortes e feridos, assim como danos substanciais a finanças, à propriedade e ao meio ambiente. Podem ferir tanto os trabalhadores no interior das indústrias quanto o público que reside nas vizinhanças. Essa é a razão pela qual o gerenciamento da segurança de processo está focado no projeto e engenharia de instalações, análises de perigos e riscos, análise e investigação de incidentes e acidentes, gestão de mudanças no processo, inspeção, testes e manutenção de equipamentos, alarmes e controles de processo efetivos, procedimentos de operação e manutenção, treinamento de pessoal e fatores humanos.(CASCAES, 2013)

Um dos acidentes de processo mais graves é o ocorrido em Bhopal, na Índia, levando à morte de 8 mil pessoas em 72 horas. Iniciou-se em 03 de dezembro de 1984 nas instalações de uma fábrica de pesticidas da empresa Union Carbide. De acordo com os dados divulgados pelo jornal BBC, cerca de 40 toneladas de isocianato de metila vazaram, com a conseqüente formação de nuvem tóxica.

Segundo este jornal, inúmeros fatores agravantes podem ser avaliados neste evento de processo, como:

- Moradias irregulares nas proximidades da fábrica
- A população local não possuía nenhuma instrução em caso de emergência
- Grande parte dos sistemas na unidade eram operados de forma manual
- Planos de emergência eram inexistentes na época

Assim, como iniciativa contra acidentes, a CCPA - Canadian Chemical Producers Association, cria em 1984 o conceito de “Responsible Care®”. Trata-se de uma iniciativa global voluntária que impulsiona a melhoria contínua no desempenho da Saúde, Segurança, Meio Ambiente e na Comunicação aberta e transparente com as partes interessadas. Resumidamente, este conceito trata de medidas de gestão industrial que visam à proteção da saúde humana, da segurança industrial, do meio ambiente e da segurança do produto (MACEDO, 2007). Segundo este conceito, os planos de emergência da empresa devem ter uma interface com as comunidades vizinhas, que necessitam conhecê-los e implementá-los. As iniciativas apontadas no Responsible Care ® têm o objetivo de melhorar o desempenho geral das indústrias químicas e sua imagem perante a opinião pública. O setor químico adotou-o em vários outros países, como EUA, Inglaterra, Brasil e outros.

No ano de 1992, a ABIQUIM se responsabilizou pela implantação do Responsible Care® no Brasil. Oficialmente adotou o nome de Atuação Responsável®, que passou a ser obrigatório em 1998 pelas indústrias químicas e petroquímicas, as quais divulgam anualmente relatórios sobre suas performances neste sentido (DE MENEZES, 2011).

À época, o mundo já observava uma diminuição em 30% de incidentes de processo, redução de quase à metade da taxa de afastamento além do aumento de produção, comprovando que o conceito de gestão sustentável era viável na prática. (ABIQUIM, 2014)

### **2.3 – SEGURANÇA DE PROCESSOS**

Toda e qualquer planta industrial, independente do setor, necessita de uma operação suficientemente segura, que gere o mínimo de dano para seus operadores, seus ativos físicos, para o meio ambiente e até mesmo para a reputação de um grupo empresarial. A redução completa dos riscos é impossível, visto que isso implicaria em paralisar a operação em si.

A prática da Segurança de Processos visa basicamente à integridade dos ativos, que, se bem sucedida, é benéfica para os outros agentes citados, de forma indireta. Esta disciplina diz respeito, principalmente, às barreiras que existem entre um perigo potencial e

um evento real em segurança de processo, como jato de fogo, por exemplo. (OESTERREICH, 2016)

Portanto, o objetivo da Segurança de Processos é criar barreiras eficientes o bastante para (ACHARYULU, 2013):

- A) Impedir que o perigo gere uma perturbação em qualquer parâmetro do processo;
- B) Impedir ou atenuar as consequências geradas por esta perturbação, isto é, manter o evento indesejado dentro de uma escala pequena e controlada.

Os dois objetivos listados acima na verdade representam tipos distintos de barreiras (ou, de forma equivalente, camadas). Aquelas do grupo A atuam na prevenção de incidentes de pequeno porte, ao passo que aquelas do grupo B evitam o escalonamento destes incidentes. Um controle feedback, por exemplo, é uma barreira do tipo A, ao passo que um shutdown de emergência é a última barreira de defesa (tipo B).

Observa-se, portanto, que o termo camada (barreira) não se restringe de forma alguma a um impedimento físico. Um procedimento operacional, um checklist, um treinamento, uma malha de controle são todas barreiras, pois servem ao mesmo propósito: manter o processo seguro.

Atualmente, as indústrias químicas de grande porte utilizam a seguinte sequência de barreiras, da mais elementar, usada com mais frequência, até a mais avançada, usada apenas em eventos de severidade muito elevada: (Adaptado de ABS CONSULTING, 2017).

1. Design de Processo – Neste nível entra apenas o que foi definido em projeto, onde já é possível minimizar alguns riscos escolhendo-se materiais mais resistentes, por exemplo.
2. Malha de controle básica e alarmes regulares – Refere-se ao controle de perturbações não previstas em projeto, mas que são facilmente estabilizadas por controladores eletrônicos, raramente exigindo interferência do operador.
3. Alarmes críticos – Neste nível, é acionado um protocolo de segurança ou uma intervenção manual para tentar conter a variável que não pôde ser estabilizada e/ou que sofreu uma variação muito brusca e imprevista.

4. Instrumentação de Segurança ou sistema de Shutdown – No caso de falha de todos os níveis inferiores, é acionada uma outra malha de segurança ou um sistema de desligamento de emergência.
5. Válvulas de alívio e discos de ruptura – Uma vez desligada a parte elétrica, os cenários mais críticos (como sobrepressão) podem ser mitigados através da liberação de vapores para o exterior.
6. Contenção física – São diques que impedem a dispersão de líquidos.
7. Resposta à emergência – É última medida cabível, no caso de falha de todas as anteriores. Refere-se à evacuação ordenada de funcionários e, se necessário, de moradores de regiões vizinhas. É neste nível que se aciona a brigada de incêndio.

A integridade das mesmas é o ponto chave da disciplina de Segurança de Processos, sendo mantida por auditorias internas e revisão periódica. Do ponto de vista técnico, uma camada de proteção só é implementada se efetivamente existir um risco crível dentro da operação, o qual só pode ser mitigado com esta nova barreira. Barreiras demandam investimento e tempo de dedicação, não devendo ser usadas indiscriminadamente. (ACHARYULU, 2013)

O caso da indústria química é possivelmente o mais desafiador para a Segurança de Processos. Seus acidentes de pequeno porte são frequentes (como pequenos vazamentos) e pouco severos, enquanto que ocorre exatamente o oposto com os acidentes de grande porte (como explosões). O termo “risco” é sempre definido como o produto “frequência vezes severidade” (ACHARYULU, 2013).

Faz-se fundamental a análise contínua e detalhada dos riscos apresentados na planta como um todo. Tais análises devem ser realizadas desde a etapa de concepção do projeto básico até o final da vida útil da unidade. Isto é feito pelo uso de metodologias padrão, onde um especialista de Segurança de Processos discute riscos potenciais com os operadores e engenheiros das áreas de Manutenção, Controle e Automação, Projeto, dentre outras. As melhores metodologias são aquelas que podem ser aplicadas com os seguintes objetivos (CRAWLEY, 2015):

- Modificação de operações existentes: Especialmente feita por HAZOP, o qual é um estudo qualitativo e sistemático de possíveis desvios inesperados de parâmetros. Nas plantas já existentes, um HAZOP ajuda a implementar um plano de Gestão de Mudanças, ou seja, um conjunto de diretrizes informando o que deve ser feito, em termos de segurança, antes de ser instalado um bocal, um joelho ou qualquer outra modificação física na planta. Tipicamente, cada diretriz é específica para um tipo de equipamento ou tubulação.
- Estimativa de parâmetros já usados em outras plantas: Ainda na etapa de projeto conceitual, é comum um engenheiro verificar análises de riscos feitas em unidades semelhantes, para ter uma estimativa dos parâmetros técnicos e de design que foram considerados seguros anteriormente.
- Revisão periódica de performance: Em plantas já em operação, deve ser feita uma revisão regular de todas as partes, para garantir que o nível atual de integridade é o que está documentado formalmente no estudo. Segundo CRAWLEY, a frequência máxima recomendada é de 5 anos. Tal valor é uma recomendação dada para plantas com capacidade acima de 500 toneladas por dia, independentemente do setor. O mesmo autor menciona, como exemplo, que um HAZOP novo pode identificar corrosão interna e/ou externa em grau mais avançado do que foi apontado em um HAZOP antigo. Portanto, o estudo mais recente deve recomendar medidas corretivas, como troca de material, instalação de proteção catódica, revisão do plano de manutenção, entre outras medidas.
- Prevenção de um incidente específico já investigado.
- Formulação de limites de segurança para a operação: É através de análise de risco qualitativas e quantitativas, em conjunto, que se estimam os parâmetros máximos e mínimos de segurança, ou seja, os valores a partir dos quais uma barreira (como um alarme) é acionada, assim como os valores críticos, que determinam a parada imediata da operação.

## **2.4 – A RELAÇÃO ENTRE AUTOMAÇÃO E ANÁLISE DE RISCOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA**

O controle e a automação de processos industriais têm estrita relação com a Segurança de Processos, uma vez que atuam diretamente sobre os equipamentos do processo em si. No que se refere à indústria química, a disciplina Controle e Automação atua sobre os parâmetros operacionais mensuráveis, como temperatura, pressão e vazão. O objetivo é prever possíveis perturbações nos mesmos e atuar de forma corretiva para que estas não ameacem a estabilidade de planta como um todo (OESTERREICH, 2016).

Tais características são extremamente vantajosas para a indústria química, pois, além de satisfazer a exigência de escala crescente de produção, possibilita a chamada inteligência artificial, que otimiza parâmetros vindos de balanços tipicamente usados na Engenharia Química (PERLINGEIRO, 2005).

Baseando-se nas particularidades de um dado processo industrial, a disciplina de Controle e Automação propõe a implementação de uma malha de controle. Esta é composta por válvulas que recebem sinais eletrônicos de controladores, estes por sua vez regulados por modelos matemáticos que obedecem as leis físico-químicas e aos balanços de massa e energia. Portanto, a malha de controle é a primeira barreira de mitigação, acionada quando o processo tende a se tornar instável.

Na indústria atual, a teoria e a aplicação de controle de processos têm uma interação profunda com sistemas de informação e processos de fabricação, baseada principalmente na linearização da modelagem matemática dos processos. Todavia, chegou-se a um estágio em que a metodologia adotada na análise matemática, com precisão, tornou-se tarefa árdua ou até impossível para sistemas mais complexos. Desta forma, nos últimos anos tem se observado a necessidade de uma maior interação entre o ensino de Engenharia Química e técnicas industriais de controle e a automação de processos. (CAMPOS, 2007).

Sabe-se que atualmente um dos principais problemas na implementação industrial de controladores é o desenvolvimento de uma metodologia de sintonia eficaz, devido à dificuldade de se obter parâmetros que se ajustem às necessidades reais da planta envolvida. Isto ocorre porque tipicamente os sistemas reais não apresentam linearidade, e

nem sempre está clara a dependência exata entre parâmetros físicos - manipuláveis e conhecidos, como temperatura - e parâmetros termodinâmicos ou cinéticos (OESTERREICH, 2016).

Até o início do século XX, os inúmeros problemas técnicos que surgiam ao se iniciar a operação de uma planta química eram resolvidos com base inteiramente na empírica, por tentativa e erro, geralmente causando perdas dos equipamentos ou mesmo grandes explosões. Isto não era devido apenas à ausência dos mecanismos de controle, mas também a uma modelagem ineficiente, já que a descrição e quantificação dos fenômenos naturais ocorrendo no interior de equipamentos ainda era limitada, uma vez que na época não se tinha percepção de risco e nem de camadas de proteção (barreiras).

Hoje em dia já existem inúmeros dispositivos que auxiliam como barreira de proteção aos processos industriais, os quais têm ação automática ou não, de forma a aumentar a segurança de um processo produtivo. Os principais são a malha de controle, os intertravamentos e os alarmes. Estes dois últimos atuam de forma complementar à malha quando necessário, mitigando ou até impedindo a ocorrência de cenários mais graves.

Dada a importância da malha de controle para a estabilidade do processo, é necessário estimar a sua integridade. Assim, será conhecido o seu impacto na redução de risco como um todo.

O presente trabalho considerou um processo químico específico: a síntese de ácido sulfúrico. Dentre os aspectos avaliados, foi enfatizada a parte de Controle e Automação, sugerindo-se malhas de controle, alarmes e intertravamentos que garantam a redução de risco até um nível aceitável. Nenhuma medida sugerida está distante daquilo que é executado na prática por indústrias de larga escala, sendo simples a sua implementação.

# Capítulo 3 – Processo de Produção de Ácido Sulfúrico

Neste capítulo será abordado o processo de produção de ácido sulfúrico por contato, de forma que se possa compreender as etapas do processo, além dos parâmetros de operação.

## 3.1 – VISÃO GERAL DO PROCESSO

O processo estudado é conhecido como processo de contato. Foi patenteado em 1841 pelo químico britânico Peregrine Phillips, como uma solução mais econômica e mais eficiente do que a produção via câmaras de chumbo, que eram utilizadas desde 1746 (KIEFER, 2001).

Desconsiderando as utilidades, como água de refrigeração ou vapor, o processo de contato tem como matérias primas apenas o enxofre sólido e o ar atmosférico. Ambos passam por etapas de tratamento individuais, até serem alimentados em um forno industrial à temperatura da ordem de 1000°C, reagindo continuamente para formar dióxido de enxofre. O processo de contato também pode utilizar gases oriundos de processo de ustulação, ricos em SO<sub>2</sub>. Neste caso, não ocorre queima de enxofre em forno.

Em seguida, a nova corrente gasosa é resfriada ao longo de uma bateria de trocadores de calor, com grande liberação de energia, a qual é reaproveitada e recirculada por uma caldeira, formando um processo praticamente autossustentável (MB CONSULTORES, 2009). Ao atingir cerca de 430° C, a corrente gasosa alimenta um equipamento denominado conversor catalítico, cuja finalidade é sintetizar SO<sub>3</sub> a partir de SO<sub>2</sub>. A reação é feita através da passagem dos gases por uma massa sólida de pentóxido de vanádio, o qual atua como catalisador da reação.

No entanto, a conversão em SO<sub>3</sub> é uma reação fortemente exotérmica, onde a cinética e o equilíbrio têm efeitos opostos, conforme será discutido na seção 2.2.4. Esta característica impede o uso de massas de catalisador muito extensas, pois liberariam altíssima quantidade de calor e gerariam pressões da ordem de 10 atmosferas dentro do conversor, com risco de explosão (HERBERT, 1969). Soma-se a isso o fato de que

uma grande quantidade de pentóxido de vanádio aumentaria a cinética de tal maneira que o calor gerado sinterizaria o catalisador, não atingindo conversão satisfatória e possivelmente ocasionando perda. Portanto, o ideal é espaçar as massas de catalisador, de modo a se permitir um aumento menos agressivo da temperatura. Entre uma massa e outra, são promovidas condições para favorecer novamente a cinética, garantindo que o rendimento seja de 99% após a última etapa. Tais condições serão explicadas nas próximas sessões. Cada massa catalítica, presa por um suporte metálico, é chamada de leito. Para o presente trabalho, foram considerados apenas conversores verticais de 4 leitos, que ainda são os mais utilizados nas plantas de baixa ou alta capacidade (ordem de 500-2500 toneladas por dia), embora já existam plantas piloto utilizando conversores acoplados e de menor dimensão (MB CONSULTORES, 2009) e tecnologias em fase de teste que usam catalisador em leito fluidizador, como a patente BAYQIK® desenvolvida pela BAYER (MB CONSULTORES, 2017).

Após a conversão, a corrente gasosa rica em  $\text{SO}_3$  alimenta uma torre de absorção, onde é borbulhada em contracorrente com ácido sulfúrico concentrado. O trióxido de enxofre reage com a água de diluição do ácido, formando novas moléculas deste. Posteriormente, o ácido formado passa por um sistema de resfriamento e está pronto para comercialização. Sua concentração final é de 98% em volume.

## **3.2 – ETAPAS DETALHADAS DO PROCESSO DE CONTATO**

### **3.2.1 – FUSÃO DO ENXOFRE**

O enxofre sólido é colocado em pá carregadeira e transferido para um tanque de fusão aquecido por serpentinas de vapor d'água. Para o processo estudado, isso ocorre de forma contínua, conforme é o mais utilizado na indústria, mas também pode ocorrer em bateladas (MB CONSULTORES, 2009). Através de agitação, normalmente mecânica, o enxofre líquido age como meio de transferência de calor entre as superfícies de aquecimento e o enxofre sólido. No presente trabalho, usou-se também o vapor d'água, proveniente de fonte externa, como meio de homogeneização. O ponto de fusão do enxofre é de aproximadamente  $115^\circ\text{C}$ , mas os tanques de fusão operam a cerca de  $140^\circ\text{C}$  para prevenir perturbações negativas (MB CONSULTORES, 2009).

Um ponto delicado é a viscosidade do enxofre líquido, que sofre sensíveis variações com a temperatura. A temperatura das superfícies de contato com o enxofre deve oscilar entre 149 e 157 °C, de modo a evitar efeitos indesejáveis do aumento de viscosidade do material fundido, como a aderência do enxofre às superfícies de aquecimento, diminuindo a área de troca térmica. Após a fusão, a viscosidade diminui à medida que temperatura cresce, até 160 °C. A partir disto, viscosidade aumenta bruscamente até atingir seu valor máximo a 188°C e, em seguida, diminui de forma contínua até que seja atingido o ponto de ebulição do enxofre. A agitação mecânica se faz necessária devido à natureza da transferência de calor, uma vez que a convecção exige distribuição uniforme (MB CONSULTORES, 2009).

O enxofre líquido escoar para outra seção do tanque, onde as impurezas mais densas são eliminadas por decantação. Visando impedir o seu retorno para o estado sólido, esta seção é igualmente provida de serpentinas de aquecimento a vapor d'água, numa faixa de 135 a 155°C. Após o ciclo de decantação, o enxofre líquido é bombeado lentamente através de um filtro de telas metálicas recobertas com terra diatomácea, para retenção das partículas sólidas em suspensão na massa líquida. Após um período de cerca de 12h, essas partículas formam uma torta, exigindo a parada temporária da operação para a sua retirada. Com o auxílio de um outro tanque, a camada filtrante é recomposta e inserida no filtro, mantendo a continuidade do processo. Finalmente, o enxofre líquido e filtrado é armazenado na última seção do tanque de concreto, também sob aquecimento (MB CONSULTORES, 2009).

A Figura 1 sintetiza esta etapa de fusão e tratamento do enxofre. As linhas cheias representam correntes do processo, ao passo que as linhas pontilhadas apenas descrevem determinado ponto, sendo apenas para explicá-los em mais detalhes.

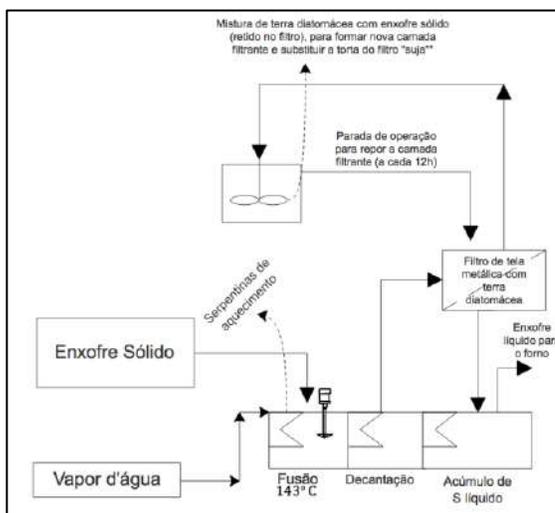


Figura 1 – Etapa de fusão e tratamento do enxofre.

Em seguida, será bombeado para um forno industrial, juntamente com o ar seco e filtrado, para a formação de  $\text{SO}_2$ .

### 3.2.2 – FILTRAÇÃO E SECAGEM DO AR

Antes de se elaborar sobre esta etapa, é importante frisar que o reagente efetivo para a produção de dióxido de enxofre é o oxigênio, e não o ar propriamente dito. Assim, todos os outros componentes atmosféricos atuam meramente como inertes do processo. Estes não afetam o rendimento da reação de síntese de  $\text{SO}_2$  e inclusive auxiliam na absorção de parte do calor gerado na combustão (HERBERT, 1969). Portanto, em princípio uma planta pode operar com o uso de oxigênio puro ou ar atmosférico. A escolha por uma das opções depende basicamente de fatores econômicos. Caso se opere com o oxigênio puro, teoricamente haveria um dimensionamento menor de todos os equipamentos posteriores e reduziria a liberação de gases poluentes residuais (MB CONSULTORES, 2009). No entanto, tipicamente essas vantagens não se justificam, pois é inviável construir uma planta de destilação criogênica do ar visando apenas uma boa conversão do enxofre. A planta de ácido sulfúrico deveria fazer parte de um portfólio de uma empresa de gases industriais, o que é incomum. Adquirir oxigênio puro de um fornecedor externo aumenta a vulnerabilidade da empresa produtora, aumenta substancialmente os custos fixos e ainda exige um forno com revestimento mais nobre. Isto porque a alta concentração de

O<sub>2</sub> aumentaria o potencial explosivo do meio, não havendo nitrogênio gasoso para absorver a alta carga térmica gerada na combustão.

Por essas razões, o presente trabalho considerou como hipótese o uso de ar atmosférico, um insumo amplamente disponível e de baixo custo. Primeiramente, a corrente de ar é filtrada visando a retenção do material particulado, seguindo para um compressor, tipicamente acionado por uma turbina a vapor d'água, e finalmente para uma torre de secagem. Nesta operação, o ar borbulha em contra corrente com ácido sulfúrico concentrado (98%), através do material de recheio da torre. No topo, sai a corrente de ar seca, que é bombeada até o forno. Paralelamente, a umidade do ar dilui o ácido sulfúrico, que sai pelo fundo da torre e é acumulado em um tanque. Como este ácido torna-se mais concentrado à medida que o tanque é alimentado, é necessário adicionar um diluente, de modo manter constante sua concentração. Este diluente é uma água de processo tratada (MB CONSULTORES, 2009).

A Figura 2 abaixo resume esta etapa.

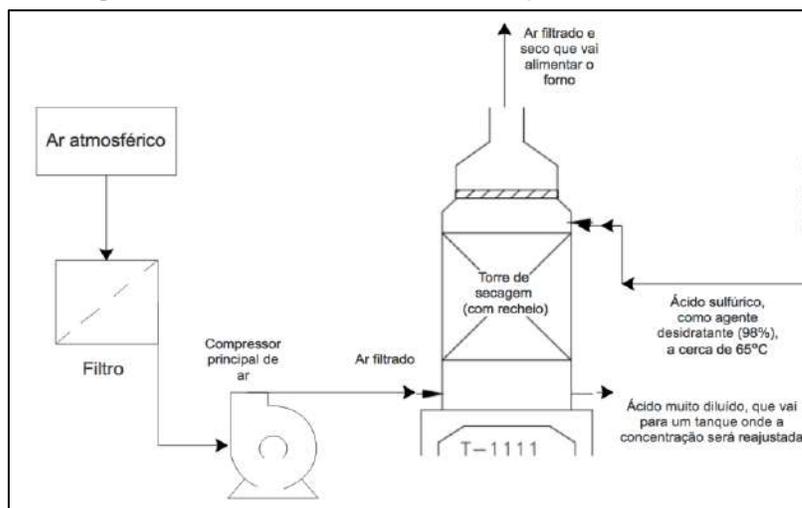


Figura 2 – Filtração e secagem do ar

Os fatores mais importantes para a eficiência da secagem são a temperatura interna e a distribuição de ácido sulfúrico sobre o recheio. Não se deve ultrapassar 80°C, pois isto gera alta pressão de vapor d'água, inibindo a transferência de massa deste vapor para o ácido concentrado. A consequência seria o arraste de umidade para o forno, onde reagiria com os outros compostos e formaria ácido sulfúrico prematuramente. Isto causaria um ataque químico, para o qual o forno não foi

projetado. O efeito de ácido sulfúrico em equipamentos e tubulações é objeto de extensivas análises de risco, devido ao seu altíssimo potencial de corrosão e abertura de furos com consequente emissão de vapores tóxicos (VALE FERTILIZANTES, 2015). Outro fator crítico para uma boa secagem do ar é o chamado grau de molhamento, o qual é medido em volume de ácido por unidade de área da seção transversal da torre, e deve oscilar entre um máximo, que é função da perda de carga do gás, e um mínimo ditado pela prática operacional (MB CONSULTORES, 2009).

Por definição, a secagem é uma operação exotérmica, cujo calor aumenta a temperatura do ácido efluente das torres. De modo a manter constante a temperatura do sistema de circulação, o ácido é resfriado em trocadores de calor, por meio de água desmineralizada, de fonte externa, à temperatura ambiente.

### **3.2.3 – COMBUSTÃO DO ENXOFRE**

Conforme já explicado, o ar filtrado seco e o enxofre líquido são injetados em um forno industrial, de forma simultânea e contínua, onde ocorre a síntese de  $\text{SO}_2$ . Esta é uma combustão com potencial exotérmico muito elevado, a ponto de gerar temperaturas da ordem de  $1050^\circ\text{C}$  (MB CONSULTORES, 2009). O fator crítico desta etapa é a estequiometria dos reagentes (ou, analogamente, a sua vazão de alimentação), de forma a se produzir um gás contendo cerca de 11% de dióxido de enxofre, tendo o oxigênio e nitrogênio como diluentes. A produção de um gás mais concentrado resultaria em temperaturas ainda mais elevadas, o que é inviável para os fornos de combustão mais comuns.

No forno, a operação de combustão de enxofre é processada em duas etapas. Primeiramente, o enxofre líquido vaporiza-se por absorção do calor contido na câmara. Em seguida, reage com o oxigênio do ar formando  $\text{SO}_2$ . É na etapa de vaporização que surgem os três tipos mais comuns de forno: piscina, cascata e atomizador. Este último foi o considerado para o presente trabalho.

No primeiro, o enxofre é vaporizado pela ação do calor contido em uma ou mais piscinas situadas no interior do forno. Na verdade, para esta alternativa ser viável, deveria-se usar enxofre sólido (MB CONSULTORES, 2009), o que é altamente prejudicial ao forno visto que geraria alto teor de cinzas. Estas aumentariam a carga térmica e, após certo tempo, poderiam se depositar nos orifícios do canhão, impedindo a entrada de enxofre. Uma vez que a alimentação é realizada através de adição contínua de enxofre sólido, torna-se extremamente difícil manter uma vazão de gás constante a uma concentração definida. Por estas razões, este tipo de forno não se adapta ao processo de produção de ácido sulfúrico.

No segundo tipo, o enxofre líquido flui em forma de cascata, vaporizando-se por absorção do calor nas paredes e partes internas do forno. Sem um sistema de controle automático e muito custoso, o processo só consegue produzir correntes muito diluídas (DE JESUS, 2011). Isto, em última análise, vai prejudicar significativamente a pureza do ácido produzido na planta.

O terceiro tipo de forno caracteriza-se pela vaporização do enxofre sob a forma de uma nuvem de minúsculas gotículas suspensas na massa gasosa. O enxofre é atomizado por vários canhões localizados junto à entrada de ar, o que maximiza o contato entre os reagentes. Os canhões são encamisados, de modo a permitir a circulação de traços de vapor d'água, mantendo o enxofre aquecido na temperatura de atomização (125-140 °C) e evitando superaquecimento do canhão (MB CONSULTORES, 2009). A própria queda de pressão que o enxofre líquido sofre ao atravessar o canhão já é suficiente para atomizá-lo.

Idealmente, o forno deve possuir um sistema de controle integrado que permita medir e alterar as vazões de entrada e saída. Deve ser igualmente capaz de suportar flutuações nas mesmas sem apresentar risco estrutural, salvo se tais flutuações forem extremas.

Embora a corrente gasosa de SO<sub>2</sub> saia do forno a 1050°C, é absolutamente necessário que ela alimente o conversor catalítico a 430° C (MB CONSULTORES, 2009). Este é o ponto mais crítico do processo. Para viabilizá-lo é usada uma rede de

trocadores de calor, integrada para se obter o melhor aproveitamento energético possível, sem depender de fontes externas. Durante o resfriamento, a energia térmica desses gases é aproveitada para gerar e superaquecer vapor d'água, num sistema de composto por uma caldeira e um superaquecedor. O uso de tais equipamentos e a sua alta interdependência trazem riscos de processos adicionais, os quais serão extensivamente discutidos no capítulo 5.

A Figura 3 representa um esquema simplificado das correntes de entrada e saída do forno atomizador no processo. Apenas a caldeira é mostrada, uma vez que o superaquecedor será discutido na seção 2.2.4.

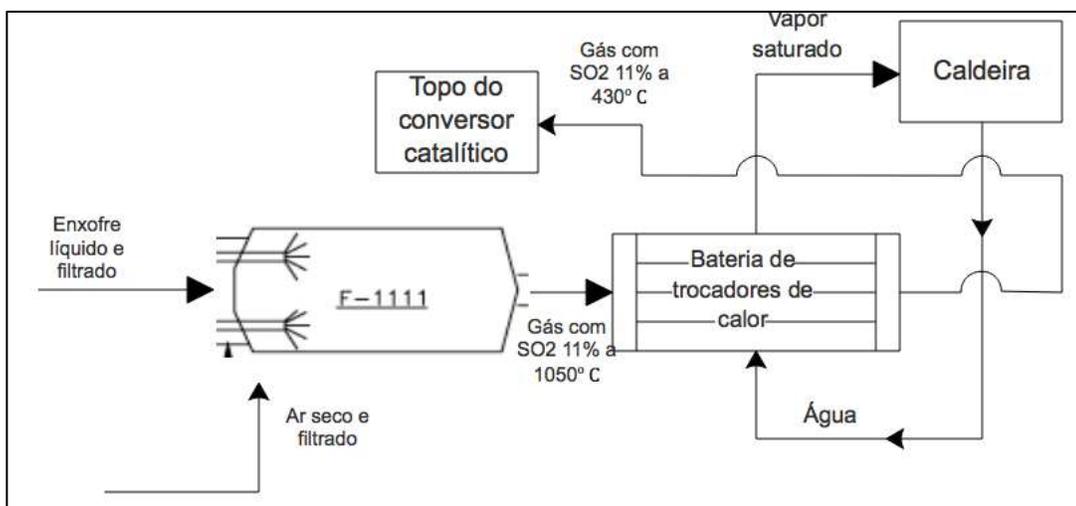


Figura 3 – Combustão do Enxofre

### 3.2.4 – CONVERSÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

O objetivo desta etapa é a síntese do trióxido de enxofre, em uma concentração tal que posteriormente viabilize a sua absorção por uma corrente de ácido sulfúrico.

Para isso, a corrente gasosa de SO<sub>2</sub> entra em um equipamento conhecido como conversor, o qual possui quatro leitos catalíticos, presos a suportes metálico. Ao atravessar estes leitos, a corrente torna-se progressivamente mais rica em SO<sub>3</sub>.

Um típico conversor é mostrado na Figura 4.



Figura 4 – Conversor catalítico em fase de instalação (CHEMETICS, 2012).

O catalisador mais usado atualmente é o pentóxido de vanádio. No desenvolvimento dos processos de contato, vários materiais foram testados experimentalmente como catalisadores da reação de oxidação do  $\text{SO}_2$ . Destes, somente três chegaram a ser utilizados comercialmente: platina, óxido de ferro e pentóxido de vanádio (MB CONSULTORES, 2009).

Os dois primeiros, notadamente a platina, foram usados até a 1ª Guerra Mundial, quando na Alemanha foi introduzido o uso de pentóxido de vanádio (HERRMANN, 1944). A partir de 1920, praticamente todas as instalações produtoras de ácido sulfúrico pelo processo de contato usavam este novo catalisador (MB CONSULTORES, 2009). Além de ser muito mais cara do que o pentóxido de vanádio, a platina é extremamente sensível a impurezas presentes nos gases de combustão, o que atualmente exigiria a implementação de etapas de filtragem da corrente de  $\text{SO}_2$  antes de entrar no conversor, aumentando significativamente o custo fixo da planta. Há, ainda, um outro inconveniente para óxido de ferro e para a platina, que é a baixa temperatura de operação, o que exigiria um resfriamento ainda maior da corrente antes de se alimentar o conversor (HUMMEL, 1969).

A alimentação ocorre a  $430^\circ\text{C}$ , visto que esta é uma temperatura que favorece simultaneamente os efeitos cinéticos e de equilíbrio, ao mesmo tempo que está abaixo da sinterização do catalisador.

Para garantir o controle efetivo desse parâmetro, parte da massa gasosa emergente do forno de combustão pode contornar a caldeira. Tal recurso permite regular a referida temperatura, nos casos em que o resfriamento dos gases que fluem através da caldeira é excessivo, situação que é muito comum no início da campanha da unidade, quando a troca de calor é mais eficiente do que no final da vida útil da planta, em decorrência da inexistência de depósitos na superfície dos tubos da caldeira (MB CONSULTORES, 2009).

Conforme já mencionado, o conversor catalítico usado neste processo dispõe de quatro leitos dispostos verticalmente e espaçados. Cada leito de catalisador constitui um estágio independente de conversão, exigindo rígido controle de temperatura. Como a oxidação do dióxido de enxofre é uma reação exotérmica, é necessário remover o calor gerado no processo, após a passagem dos gases em cada leito do conversor, para permitir o prosseguimento da reação no leito seguinte. A não retirada do calor pode gerar o equilíbrio termodinâmico da reação, onde a formação de  $\text{SO}_3$  e o seu consumo passam a ocorrer na mesma velocidade, o que na prática significa a interrupção na produção global. No pior caso, o calor acumulado de um leito para o outro poderia aquecer o catalisador a ponto de sinterizá-lo, a cerca de  $600^\circ\text{C}$ . Isto causaria a perda total do leito, com conversão muito reduzida e até mesmo o arraste de sólidos para os leitos seguintes, obrigando a parada completa. Tal cenário será analisado no capítulo 4.

Visto que os gases de alimentação ainda possuem 11% de  $\text{SO}_2$  em volume, é no primeiro leito que vai ocorrer o maior rendimento da reação. A conversão neste leito pode chegar a 75% (HERRMANN, 1944) e rapidamente atingir  $615^\circ\text{C}$  (HUMMEL, 1969).

Um sistema de selagem entre o primeiro e o segundo leitos catalíticos obriga os gases a deixarem o conversor e a escoarem para uma caldeira, onde são resfriados a cerca de  $432^\circ\text{C}$  (MB CONSULTORES, 2009). Após esse resfriamento, os gases alimentam o segundo leito do conversor.

No segundo leito catalítico, ocorre adicional conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  e a temperatura dos gases se eleva a cerca de  $515^\circ\text{C}$  (MB CONSULTORES, 2009). Agora a conversão já atingiu a ordem de 92% (DAUM, 2010). Saindo do segundo leito, a corrente gasosa é resfriada por três trocadores de calor através da troca com os gases provenientes da torre primária de absorção e com a água de alimentação das caldeiras de recuperação de calor.

É neste ponto que se faz necessária uma explicação sobre as modalidades do processo de contato.

### 3.2.5 – MODALIDADES DO PROCESSO

A etapa mais importante do processo é a conversão do dióxido em trióxido de enxofre, visto que necessita de um conhecimento detalhado da cinética e do equilíbrio da reação. Neste caso, são dois efeitos opostos que influenciam no rendimento, ou seja, na formação de  $\text{SO}_3$ . A tecnologia de contato para a produção de ácido sulfúrico tem sido largamente estudada desde que o processo foi concebido para a escala industrial na década de 1930, com diversas patentes tratando especificamente da etapa de conversão. Exemplo são SEITZ, 2000; HUMMEL, 1969; HERMANN, 1944; SCULLIN, 1942; HOSTALEK, 2004 e DAUM, 2010. O objetivo é a introdução de melhorias na concepção, dimensionamento, condições de operação e disposição dos equipamentos. Diferentes modalidades tecnológicas foram concebidas, apresentando características próprias de rendimento, custo e flexibilidade operacional. Tais modalidades diferem, basicamente, na forma como a conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  é favorecida pela remoção do  $\text{SO}_3$  do meio reacional, e mais, recentemente quanto ao nível de pressão em que é conduzida a referida reação de conversão (MB CONSULTORES, 2009). O presente trabalho irá apresentar somente as modalidades que se referem às formas de conversão. A pressão é assumida constante em todos os sistemas mencionados, por volta de 6 bar.

**Simples Contato ou Absorção Simples:** Nesta modalidade, o dióxido de enxofre reage com o oxigênio sucessivamente em cada leito, apenas com resfriamento entre os estágios do conversor. Como já mencionado, o resfriamento é essencial para que, ao

atingir o leito seguinte, os reagentes estejam próximos à temperatura inicial do catalisador, apresentando cinética favorecida (MB CONSULTORES, 2009). Os gases efluentes do último leito catalítico são transferidos para uma única torre de absorção, onde ocorre a remoção do SO<sub>3</sub> contido na corrente gasosa.

**Dupla absorção:** Esta é a modalidade mais comum no mercado, pois é a que melhor compensa os efeitos da proximidade do equilíbrio químico, possibilitando uma maior conversão acumulada ao se chegar no último leito (MB CONSULTORES, 2009). Uma das formas de se aumentar a geração de SO<sub>3</sub> consiste em removê-lo temporariamente do meio reacional. Após cálculos termodinâmicos específicos para o conversor e as particularidades do processo, identificam-se pontos ótimos para a retirada temporária da corrente da gasosa. Esta vai para uma tubulação externa, até uma torre de absorção intermediária. No presente trabalho, existe uma etapa de resfriamento antes de alimentar esta torre. Quando entra na torre, o trióxido de enxofre é borbulhado em contra-corrente com ácido sulfúrico líquido 98%, enquanto o gás residual retorna ao conversor, com uma relação SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> mais favorável para a cinética (MB CONSULTORES, 2009). Alguns estudos sugerem que o transporte do trióxido de enxofre pode ser maximizado pelo uso de gases inertes, de modo a reduzir possíveis perdas de carga no trajeto (HOSTALEK, 2004). A Figura 5 representa simplifadamente todas as correntes de entrada e saída de um sistema de duplo contato.

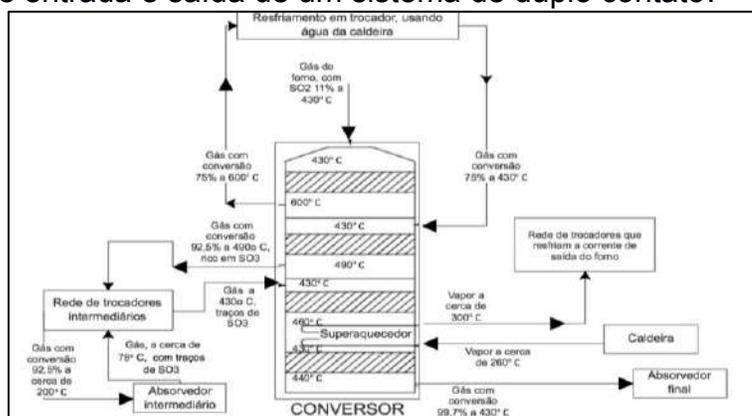


Figura 5 – Conversor de dupla absorção do tipo 2-2.

Por convenção, usa-se uma representação numérica para indicar o ponto onde a retirada de SO<sub>3</sub> ocorreu. Nela, os números de leitos anteriores e posteriores à absorção intermediária são separados por um hífen. Assim, considerando-se um conversor de 4

leitões e dupla absorção, um processo pode ter as configurações 1-3, 2-2 ou 3-1. Em outras palavras, a absorção intermediária pode ocorrer logo após o 1º, 2º ou 3º leito, respectivamente. Se houvesse apenas absorção simples, seria representado por 4-0. (MB CONSULTORES, 2009). O presente trabalho considerou um sistema 2-2.

Em princípio, não há uma configuração que apresente rendimento superior às outras, uma vez que isso dependerá fortemente da temperatura de alimentação do conversor e das áreas internas de cada trocador que dá suporte à conversão. Até o momento, nenhum estudo foi conclusivo a respeito de uma preferência por um sistema específico (DAUM, 2010).

O que mais influencia na escolha do intervalo onde vai ocorrer a absorção intermediária são os custos devido à inclusão da torre adicional, à tubulação que promove a circulação do ácido e aos trocadores intermediários. Para os dois primeiros leitões, a concentração de  $\text{SO}_3$  é relativamente baixa, sendo suficiente uma baixa vazão de ácido sulfúrico para absorvê-lo. No entanto, a vazão não pode ser excessivamente baixa a ponto de se absorver também o dióxido de enxofre, formando-se ácido sulfuroso e comprometendo a pureza final do produto. Alguns estudos sugerem o uso de aditivos químicos na absorção final e intermediária para impedir o depósito de impurezas no ácido final, bem como a formação de subprodutos (BURTON, 1991).

Por outro lado, quanto mais próxima a absorção intermediária estiver da saída do conversor, mais ácido sulfúrico é necessário para capturar  $\text{SO}_3$ , além de exigir um tempo de residência maior na torre.

Ao final do último leito, na saída do conversor, tipicamente é instalada uma nova bateria de trocadores de calor, que diminuem a temperatura de processo de aproximadamente 450 °C para 250 °C antes de alimentar a torre de absorção final. A passagem dos gases através dos quatro leitões catalíticos, com absorção intermediária do trióxido de enxofre permite atingir uma taxa de conversão do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, da ordem de 99,7%. (MB CONSULTORES, 2009).

### **3.2.6 – A INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO CONVERSOR**

No presente trabalho, propôs-se o reaproveitamento do calor de conversão liberado após a passagem no terceiro leito catalítico. Tal calor, que está a cerca de 460° C, foi absorvido por um superaquecedor instalado dentro do equipamento e posteriormente foi transportado para um dos trocadores intermediários responsáveis por resfriar a corrente vinda do forno. Portanto, o calor do terceiro leito na verdade atuou como sistema de refrigeração da corrente que abastece o topo do conversor, contribuindo para um sistema autossustentável. Outro benefício foi a geração de vapor superaquecido, que pode ser usado como energia para outras plantas da empresa.

Há ainda diversos outros trocadores adjacentes ao conversor, com a função de refrigerar todas as correntes gasosas que saem dele, gerando até mesmo energia para a caldeira principal da planta, o que mais uma vez reforça a sustentabilidade do sistema e garante a sua continuidade de forma quase que autônoma. A integração energética também já foi objeto de outros estudos recentes (SEITZ, 2000).

### **3.2.7 – ABSORÇÃO INTERMEDIÁRIA E FINAL DO TRIÓXIDO DE ENXOFRE**

É por meio da absorção que o trióxido de enxofre vindo do conversor reage com a água de diluição do ácido sulfúrico 98%, aumentando o volume de ácido que atravessa o recheio da torre (STAHL, 1958).

As torres de absorção e secagem são normalmente de construção idêntica. Com cerca de 3 metros de altura de recheio, estas torres dispõem de um eficiente sistema de canaletas que distribuem o ácido sobre o material de recheio. Os mais usados são Selas Intalox, de 2 a 3 polegadas de cerâmica e anéis bipartidos de 4, 6 e 8 polegadas (MB CONSULTORES, 2009).

A chapa de aço das torres são usualmente protegidas por uma fina camada de teflon e revestimento de tijolos anti-ácidos (MB CONSULTORES, 2009).

O diâmetro é determinado pela perda de carga do gás através da torre. No topo das torres existe um pequeno filtro, para absorção de névoas de ácido sulfúrico, a qual tem alto potencial corrosivo para os equipamentos adjacentes.

Muitos estudos propõem correlações empíricas para o projeto das torres de secagem e absorção, no que diz respeito ao diâmetro, altura e perda de carga, dentro de uma precisão entre 50% e 70% (GIANETTO, 1973) (FILE, 1979) (CHILTON, 1934).

O diâmetro da torre, por exemplo, é função da perda de carga máxima. Em sistemas de baixa perda, é necessário realizar alto investimento inicial para se construir ou instalar a torre, mas existe um baixo custo operacional associado. A situação se inverte para sistemas com alta perda de carga (MB CONSULTORES, 2009).

Os diversos tipos e tamanhos de recheio existentes é o que torna esses equipamentos tão empregados na indústria. No futuro, existe a expectativa de se usarem leitos fluidizados, mas isto ainda está em testes de escala piloto, de acordo com patente desenvolvida pela empresa BAYER (CB INSIGHTS, 2017).

Em ambas as torres de absorção, o ácido sulfúrico entra em pequeno volume e sai a volume muito superior, pronto para a comercialização. Observa-se que este composto não é apenas o produto, como também um agente de absorção fundamental para o processo.

Para evitar que estas duas finalidades se misturem e acabem por comprometer o rendimento global, as unidades que utilizam os processos de dupla absorção tipicamente têm dois sistemas independentes de circulação de ácido (MB CONSULTORES, 2009). No presente trabalho, as correntes de ácido efluentes da absorção intermediária e da torre de secagem abastecem simultaneamente o mesmo tanque. A concentração é mantida constante devido a uma pequena vazão de água de processo, proveniente de fonte externa à planta. Este tanque não tem qualquer contato com o tanque de acúmulo do produto, este proveniente apenas da absorção final, passando posteriormente por resfriamento e armazenagem.

### 3.3 – MONTAGEM DO FLUXOGRAMA

Uma vez que as etapas do processo estão bem definidas, agora é possível se iniciar a síntese do fluxograma.

Para isto, considerou-se, por hipótese, um sistema de dupla absorção do tipo 2-2. Portanto, logo após o 2º leito do conversor catalítico, deve existir uma corrente gasosa saindo do conversor, passando por resfriamento, entrando na torre de absorção intermediária e finalmente retornando ao conversor logo acima do 3º leito.

Os parâmetros críticos para o funcionamento satisfatório do processo são os seguintes (MB CONSULTORES, 2009):

- Temperatura dos tanques de fusão, decantação e acúmulo de enxofre líquido na faixa de 130 °C - 145 °C, para possibilitar a fusão sem aumentar a viscosidade do meio.
- Composição de 11% v/v de SO<sub>2</sub> na corrente que deixa o forno atomizador, para manter a estequiometria ideal de combustão do enxofre.
- Alimentação do topo do conversor a 430° C, para se ativar o catalisador sem sobreaquecer o leito de pentóxido de vanádio.
- O ácido sulfúrico a 98% v/v nas duas torres de absorção, para se ter água de diluição suficiente para reagir com SO<sub>3</sub> e ao mesmo tempo ter baixo poder corrosivo.

Com exceção destes parâmetros, não foram especificadas composições de corrente, nem valores de pressão e temperatura, uma vez que não se deseja restringir o processo a nenhum caso específico.

O fluxograma foi desenhado com o uso do software Edraw Max. Vale ressaltar que está dividido em 7 subsistemas, os quais serão explicados no capítulo 5 uma vez que fazem parte da aplicação da metodologia HAZOP.

## Capítulo 4 – Análise de Risco

Neste capítulo, foram abordados a fundamentação teórica e os procedimentos utilizados para a análise de risco qualitativa e quantitativa utilizadas no processo de produção de ácido sulfúrico discutido no capítulo 3.

### 4.1 - HAZOP X APR

Existe uma gama de ferramentas e metodologias de análise de riscos que podem ser utilizadas para identificação dos riscos relativos a processos industriais. Dentre elas, destacam-se a Análise da Árvore de Falhas (FTA – Fault Tree Analysis), Análise de Modos de Falha e Efeitos (FMEA - Failure Mode and Effect Analysis), Análise Preliminar de Perigos (APP), Análise Preliminar de Riscos (APR), Análise SWOT (Strengths, Weaknesses, Opportunities, and Threats), Árvore de Decisão, Estudo do Perigo e da Operabilidade (HAZOP – Hazard and Operability Study), HACCP – Hazard Analysis of Critical Control Points, HAZID – Hazard Identification Study, Matriz Probabilidade-Impacto, What-if, entre outras (DUARTE, 2011).

No campo de segurança de processos, o HAZOP é a metodologia mais utilizada. Este método foi derivado de um procedimento conhecido como critical examination (exame crítico), apresentado por LAWLEY (1974), com o propósito de expor uma metodologia desenvolvida na Divisão Petroquímica da ICI (Imperial Chemical Industries). Na época, era comum se ignorar determinados parâmetros de projeto, devido à complexidade dos processos em si, o que posteriormente levava a incidentes graves (CRAWLEY, 2015). Portanto, era necessário desenvolver uma metodologia que obrigasse a equipe de projetos a percorrer toda a extensão da planta, fazendo-se uso dos seus conhecimentos práticos e considerando-se todos os parâmetros possíveis.

Esta metodologia identifica não somente riscos, mas também suas causas e consequências, promovendo ações preventivas e mitigadoras (PALMER, 2004).

O HAZOP, por definição, é uma análise qualitativa de riscos, a qual foca especificamente nos parâmetros do processo, com o objetivo de medir o impacto dos

mesmos na segurança operacional (KLETZ, 1984). São levantados cenários hipotéticos onde somente um dos parâmetros apresenta variação, supondo-se que esta não está prevista na operação normal, isto é, na operação determinada em projeto. Tal variação também é chamada de desvio. Em seguida, avaliam-se as possíveis consequências de tal não-conformidade. Tipicamente, os cenários que levam exclusivamente à perda de qualidade de produto não são analisados em HAZOP, embora possam ser incluídos caso desejado (SAXER, 2015).

Ao contrário de Análises Preliminares de Risco (APR), o HAZOP necessita de maior estruturação, mais tempo e maior especificidade para a descrição dos riscos (ANDERSEN, 2012). Não se trata, portanto, de uma metodologia livre, e sim regida por uma sistemática que independe do setor ou da planta analisada.

A principal diferença para o APR está no fato de que o HAZOP exige a divisão do processo em unidades chamadas nós. São similares a um volume de controle, tipicamente uma seção da tubulação ou um equipamento completo. Toda a análise é conduzida em determinado nó, para posteriormente ser repetida em outro nó, sucessivamente até que toda a planta esteja coberta.

Por outro lado, a APR é própria para ser empregada na fase inicial de concepção de uma planta, promovendo identificação e conscientização dos perigos em potencial e auxiliando no desenvolvimento de diretrizes e critérios para a equipe de desenvolvimento do processo seguir. Isso irá fornecer uma estimativa qualitativa de (MATOS, 2009):

- Matérias primas, produtos intermediários e finais e sua reatividade;
- Equipamentos de processo;
- Interface entre componentes;
- Ambiente operacional;
- Operações (teste, manutenção, procedimentos de emergência, etc.);
- Instalações;
- Equipamentos de segurança.

A APR não exclui a necessidade de outros tipos de avaliações de riscos. Ao contrário, é uma precursora de outras análises, inclusive do HAZOP.

#### **4.2 - MATRIZ DE RISCO**

O ponto principal de qualquer análise de risco é saber classificar o risco o qual está sendo observado durante a análise. O CCPS (Center for Chemical Process Safety) é um órgão internacional que fornece recomendações a várias segmentações da indústria química, de forma a tornar os processos mais seguros e consistentes.

Um dos pontos abordados pelo CCPS é a forma de classificação de risco, onde utiliza-se uma matriz de aceitabilidade de risco, ou simplesmente, matriz de risco. Nesta são relacionadas duas grandezas:

- Severidade: A severidade contempla o impacto que tal cenário pode apresentar dentro da companhia (perda de ativos), impactos ambientais, repercussão na mídia e perdas humanas.
- Frequência: A frequência é mensurada pelo número de ocorrências prováveis para o cenário em determinado intervalo de tempo. Nas empresas, é sempre levada em consideração o histórico da própria organização e da indústria em geral, de forma a classificar o risco neste parâmetro, assim como a taxa de falha intrínseca ao equipamento.

A matriz de risco geralmente utilizada é a do CCPS (1992), a qual segmenta a grandeza Frequência de 1 a 4 e a Severidade também de 1 a 4. O risco é classificado de Aceitável(IV) até Inaceitável(I) , como mostrado na Figura 6.

Entretanto, com o aprimoramentos dos estudos em segurança de processos, a matriz sofreu algumas modificações e atualmente utilizam-se um modelo com mais categorias, como pode ser observado na Figura 7. Tal matriz é muito semelhante à usada atualmente pela multinacional de óleo e gás Royal Dutch Shell, em sua diretriz denominada Health Risk Assessment (HRA).

F R E Q U Ê N C I A	<b>4</b>	Esperado de acontecer mais de uma vez ao ano	<b>IV</b>	<b>II</b>	<b>I</b>	<b>I</b>
	<b>3</b>	Esperado que aconteça mais de 1 vez durante tempo de campanha do processo	<b>IV</b>	<b>III</b>	<b>II</b>	<b>I</b>
	<b>2</b>	Esperado que aconteça 1 vez no tempo de campanha do processo	<b>IV</b>	<b>IV</b>	<b>III</b>	<b>II</b>
	<b>1</b>	Não esperado durante o tempo de campanha do processo	<b>IV</b>	<b>IV</b>	<b>IV</b>	<b>III</b>
	/		Sem danos e efeitos à Saúde	Efeitos Mínimos à moderados à saúde	Efeitos Moderados à severos à saúde	Efeitos permanentes ou fatalidade
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	
SEVERIDADE						

Figura 6 – Matriz de Risco (Adaptado de CCPS,1992)

SEVERIDADE	CONSEQUÊNCIAS				FREQUÊNCIA				
	PESSOAS	ATIVOS	MEIO AMBIENTE	REPUTAÇÃO	A	B	C	D	E
					NUNCA ACONTECEU NESTA INDÚSTRIA	ACONTECEU RARAMENTE NESTA INDÚSTRIA, MAS NUNCA NESTA EMPRESA	JÁ ACONTECEU NESTA EMPRESA, OU ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ AO ANO NA INDÚSTRIA	JÁ ACONTECEU NESTA PLANTA, OU ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ NESTA EMPRESA	ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ NESTE ANO NESTA PLANTA
Taxa de Falha/ano				$>10^{-6}$	$10^{-6}$ a $10^{-4}$	$10^{-4}$ a $10^{-2}$	$10^{-2}$ a $10^0$	$<10^0$	
1	Danos pequenos, sem afastamento	Danos menores do que o valor base	Danos pontuais, reversíveis, que se dispersam naturalmente	Sem interesse da mídia e da população vizinha.					
2	Afastamento de 1 a 15 dias OU dano leve se a exposição for prolongada	Danos até 20 vezes o valor base	Impacto moderado e remediável em até 1 semana.	Pequeno distúrbio da população vizinha, devido a odor ou ruído.					
3	1 Lesão permanente, gerando incapacidade	Danos na faixa de 20-100 vezes o valor base	Impacto remediável em até 1 mês.	Danos a residências vizinhas e/ou moradores. Interesse de mídia local.					
4	Entre 1 e 3 fatalidades OU mais de 1 lesão permanente	Perda total de 1 equipamento	Impacto remediável em até 6 meses. Dano severo a ecossistemas.	Interesse de mídia nacional. Reação negativa e intensa da população em geral.					
5	Mais de 3 fatalidades	Perda total da planta de operação	Impacto permanente, com morte de flora e/ou fauna.	Interesse de mídia internacional. Possível parada de operação.					

Figura 7 – Matriz de Risco. Adaptado HRA/SHELL.

Essa será a matriz considerada para este trabalho. Vale notar que esta matriz já segrega a frequência pelo número de ocorrências no ano, ou seja, podemos relacionar um cenário à taxa de falha de um equipamento avaliado no HAZOP. Outra vantagem é que o risco agora só possuirá 3 categorias possíveis: Baixo(Verde), Médio (Amarelo) e Alto (Vermelho).

### **4.3 - METODOLOGIA HAZOP**

Resumidamente, o HAZOP é uma metodologia qualitativa e rigorosa que percorre toda extensão de uma planta industrial. Identifica cenários gerados a partir de possíveis descontroles de parâmetros operacionais e gera recomendações individuais para reduzir a frequência ou severidade dos mesmos.

O primeiro passo de um HAZOP baseia-se na escolha do ponto a ser avaliado. Tal ponto é chamado de nó. Pode ser usado para a análise de duas formas (LAWLEY, 1974):

- Escolha de uma linha (corrente) individual no processo. Isto pode ser repetitivo, visto que muitas correntes podem ter parâmetros praticamente idênticos;
- Escolha de um equipamento no processo. Geralmente este raciocínio é o mais utilizado, visto que simplifica inúmeras repetições de cenários similares.

O segundo passo é escrever qual é o desvio que o nó está sofrendo. Cada cenário é igual a um desvio apenas. Conforme já mencionado, desvio é simplesmente uma variação qualitativa em determinado parâmetro, de forma não prevista no projeto. Por exemplo, a expressão “Temperatura maior” representa um desvio.

Nota-se que tal expressão é formada pelo que a metodologia HAZOP chama de palavra-desvio (no caso, “temperatura”) e palavra-guia (“maior”). As palavras-desvio são os parâmetros mensuráveis e passíveis de sofrer perturbação. Dependem da

natureza do processo, mas tipicamente são: Vazão, Pressão, Nível, Temperatura, Composição, Viscosidade, dentre outras (LAWLEY, 1974).

Já as palavras-guias conduzem o raciocínio do grupo de estudo, levando-o a imaginar o que ocorreria com todos as perturbações possíveis para determinado parâmetro. Tipicamente tais palavras são: NULO, MAIOR, MENOR e OUTROS.

O HAZOP sempre é realizado em equipes, conforme estabelecido desde a sua invenção (LAWLEY, 1974). O sucesso do mesmo depende do conhecimento prévio das particularidades do processo por todos os envolvidos. Pessoas de diferentes funções dentro de uma empresa são estimuladas a fazerem uso de criatividade, para que os “esquecimentos” sejam evitados, e haja compreensão dos problemas de diferentes áreas e interfaces do sistema (BORELLI, 2015). A base conceitual considera que mesmo o funcionário mais competente está exposto a erros, caso trabalhe sozinho, por desconhecer os aspectos alheios a sua área.

Portanto, um HAZOP realizado corretamente vai garantir que se explore todas as formas críveis na qual a instalação poderia se desviar das intenções de projeto.

O terceiro passo na concepção de um HAZOP é a identificação de possíveis causas e consequências de cada desvio. Isto não segue nenhuma regra específica, sendo totalmente dependente da experiência prévia da equipe.

Como quarto passo, será estimado o risco, dentro de critérios particulares da empresa. É neste momento que se usa uma Matriz de Risco, conforme explicado na seção 4.2. Uma vez que um HAZOP pode resultar em um grande número de cenários, é impensável que fique registrado se o risco apontado pela Matriz é alto, médio ou baixo. Só assim será possível se estabelecer prioridades de ação.

A próxima etapa é identificar as barreiras já disponíveis para a prevenção das causas e/ou mitigação das consequências. Este é um conceito muito amplo, que engloba:

- Barreiras físicas, tais como diques de contenção, válvulas de alívio e discos de ruptura.

- Procedimentos operacionais, tais como Plano de Manutenção de determinado equipamento, Plano de Resposta à Emergência, Plano Preventivo contra Corrosão.
- Barreiras elétricas, tais como malhas de controle, alarmes e sistemas de shutdown automático.
- Treinamentos de funcionários para operar determinado equipamento.
- Procedimentos para garantir a Segurança do Trabalho, caso as demais barreiras se mostrem insuficientes. Exemplos seriam correta ventilação do ambiente, medidas ergonômicas, avaliações médicas periódicas, ou, em último caso, uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPI).

O sexto e último passo é considerar a necessidade de uma recomendação para o cenário. O objetivo desta é levá-lo a um risco mais baixo, de modo a reduzir a frequência e/ou a severidade do evento indesejado. Não existe um critério específico para determinar se uma recomendação é necessária ou não. Isto depende da avaliação da equipe no momento de executar os 5 passos anteriores (LAWLEY, 1974).

Quando os 6 passos estiverem finalizados, o cenário estará pronto. Cada cenário apresenta um único desvio e é representado por uma linha na tabela de HAZOP.

Um exemplo de Tabela de HAZOP pode ser observado na Figura 8.

Número do Cenário	Parâmetro	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	Frequência	Severidade	Risco

Figura 8 – Exemplo de Registro de HAZOP.

É importante ser o mais detalhista possível, pois o relatório de HAZOP precisa ser inteligível e simples para qualquer funcionário da empresa e para auditores externos, seja por sua utilidade como referência em estudos futuros ou mesmo como ferramenta de auxílio em investigação de incidentes e acidentes.

Algumas das causas apontadas no HAZOP podem não ser críveis, levando os respectivos desvios a serem ignorados. Algumas das conseqüências podem ser triviais e não serão consideradas em maiores detalhes. Entretanto, pode haver desvios para os quais tanto as causas sejam concebíveis como as conseqüências sejam preocupantes. Estes desvios potenciais devem então ser registrados para ação mitigadora. Algumas empresas utilizam uma matriz de aceitabilidade, previamente estabelecida, para verificar se o cenário é crível (BORELLI, 2015). É comum surgirem dúvidas em alguns cenários, principalmente se a frequência for rara. A metodologia HAZOP permite que se insiram comentários sugerindo tratamento posterior, estabelecendo um responsável por implementá-lo.

Caso o risco seja médio ou alto, cabe aos participantes do HAZOP propor soluções eficientes e de baixo custo que permitam diminuir a severidade ou a frequência do evento. Idealmente, são formuladas recomendações que atuem na prevenção do evento inicializador. Não havendo esta possibilidade, deve-se recomendar novas barreiras de mitigação das conseqüências e realizar auditoria nas barreiras já existentes para verificar sua integridade atual. Toda recomendação precisa de um funcionário designado para o seu acompanhamento, com prazo acordado entre este e a equipe de segurança, no qual deverão ser apresentadas evidências de que a mudança foi de fato implementada.

É somente após a realização de todas as etapas citadas acima que se pode prosseguir para outro nó.

Estudos de HAZOP são normalmente desenvolvidos por equipes multi-disciplinares. Existem dois tipos de membros: aqueles que irão trazer uma contribuição técnica propriamente dita e aqueles que terão um papel de apoio e estruturação. O estudo requer que a equipe tenha um conhecimento detalhado da forma como a planta deve operar (BORELLI, 2015). Sem isto, não é possível realizar o input técnico do estudo.

Espera-se, portanto, uma mistura daqueles relacionados com o projeto da planta e daqueles relacionados com sua operação cotidiana. É essencial que a equipe tenha pessoas com conhecimento e experiência suficientes para responder a maioria das questões sem recorrer a uma especialização adicional (BORELLI, 2015). Como exemplo, uma planta química típica seria analisada por uma equipe composta pelos seguintes profissionais:

- Gerente de produção
- Gerente de projeto
- Gerente de manutenção
- Gerente de automação
- Gerente de operação
- Químico de P&D
- Gerente de Segurança de Processos, o qual será o líder do HAZOP

Obviamente, a escolha das disciplinas depende do escopo do projeto e da autoridade necessária para efetivamente implementar alterações na operação ou na estrutura física do processo.

Equipes numerosas atrapalham o andamento das sessões, devendo ser evitadas mesmo nos projetos mais complexos. Se necessário, a metodologia permite que se divida um processo em seções independentes, delegando um HAZOP específico e posteriormente realizando-se um HAZOP de integração (BORELLI, 2015).

O profissional de Segurança de Processos desempenha a função de líder em todas as análises de risco, mas é especialmente importante no HAZOP, uma vez que a sistemática pode ser facilmente perdida se não for conduzida adequadamente. É exigido que este funcionário tenha pelo menos o conhecimento básico para compreender os pontos técnicos levantados durante o estudo, para corretamente fazer seu registro e controlar a discussão. Cabe ao líder selecionar os membros mais adequados para participar das sessões, assim como definir precisamente o escopo da análise (LAWLEY, 1974).

Durante as sessões de HAZOP, o líder aplica a primeira palavra-guia, e a discussão dos participantes se inicia. A equipe não deve apenas oferecer as respostas técnicas, mas ser encorajada a refletir sobre todos os desvios e perigos eles mesmos.

Todos os membros devem entender os cenários levantados e serem capazes de fazer comparações entre os mesmos para se identificar aqueles de maior peso. A capacidade de prevenção ou mitigação dos perigos está diretamente ligada à experiência da equipe. Segundo os trabalhos independentes de (ANDERSEN, 2012) e (MORAES, 2013), há 2 posições:

a- Identifica-se uma recomendação para cada cenário, na medida que os mesmos são detectados;

b- Não se inicia nenhuma busca por recomendações até que todos os desvios ou perigos tenham sido detectados.

A habilidade de se tomar decisões instantâneas depende do tipo de planta que está sendo estudada. Tanto em plantas contínuas quanto naquelas do tipo batelada, existe a possibilidade de que pequenas alterações nos parâmetros produzam graves consequências (MORAES, 2013). Portanto, cabe a todos os membros da equipe avaliarem a viabilidade técnicas de suas recomendações antes de efetivamente escrevê-las.

Uma das atividades da equipe de Segurança de Processos é registrar os resultados obtidos e produzir um relatório final. Este deve conter uma cópia das planilhas de trabalho geradas durante as sessões de estudo e uma cópia dos documentos de referência (fluxogramas, instruções, índice de linhas, folhas de dados) usados durante as sessões de estudo e indicados pelo líder para o efeito de prova de execução.

O destino do relatório é o arquivo da empresa, de forma a se constituir numa fonte de informação permanente, principalmente para o pessoal de operação, caso mudanças de instalação sejam contempladas. Além disso, os resultados deste estudo podem também fazer parte de uma outra análise de risco. Isto é usual se houver necessidade de se partir para uma quantificação e modelagem matemática de consequências através de uma análise quantitativa de riscos.

Conforme já mencionado, o registro formal do HAZOP pode ter implicações adicionais no futuro. Por exemplo, prêmios de seguro podem ser afetados ou licenças de instalação podem ser assistidas pela evidência de um estudo bem conduzido (KLETZ, 1999). Finalmente, a informação gerada pelos estudos pode ser usada para melhorar a integridade de projetos futuros.

No entanto, o maior produto que um HAZOP gera são os chamados Cenários Críticos. Estes são os eventos onde o risco identificado é alto, tornando-o intolerável para a operação em segurança. Reduzi-lo a zero significaria parar a operação, o que na maioria das vezes é inviável devido à sua importância para o business da empresa. Então, a solução é investigar se as barreiras preventivas e mitigadoras possuem integridade suficiente para reduzir a severidade ou a frequência de eventos que poderiam potencialmente levar a catástrofes na planta. É neste momento que se faz necessária uma análise LOPA.

#### **4.4 - ESTUDO DE LOPA (LAYERS OF PROTECTION ANALYSIS)**

LOPA é definida pelo AIChE (Instituto Americano de Engenheiros Químicos) como uma metodologia de análise semiquantitativa de riscos que pode ser aplicada posteriormente a qualquer técnica de análise qualitativa. Não se trata da identificação dos riscos. O ponto de partida para o uso de LOPA é o conhecimento prévio de um evento indesejado e de suas prováveis causas, estabelecendo-se então um cenário detalhado em função da relação causa-consequência.

O termo semiquantitativo é devido ao fato de que, apesar de usar números para estimar riscos, esta metodologia define tipicamente os seus valores de forma conservativa, estimando a probabilidade de falhas de equipamentos ou sistemas em ordem de grandeza apenas (MAIA NETO, 2007). A técnica mais comumente utilizada como antecedente ao LOPA é o HAZOP, porém também pode ser precedida por uma Análise Preliminar de Risco (APR), “WHAT IF/lista de verificação” ou qualquer outra técnica de identificação (GOWLAND, 2006).

Definido o evento indesejado e suas prováveis causas, a severidade da consequência é então estimada. A frequência dos eventos iniciadores é estimada baseando-se em banco de dados ou através de dados históricos. Passa-se então para a pesquisa das salvaguardas previstas no HAZOP, verificando-se se elas podem ser usadas como barreiras de proteção.

Para que uma salvaguarda possa ser considerada uma camada de proteção independente, ou IPL (Independent Protection Layer), dois aspectos devem ser atendidos (GOWLAND, 2006):

- Ser efetiva na prevenção do cenário;

- Ser independente de qualquer evento iniciador do cenário indesejado ou de qualquer outra camada de proteção.

A análise da capacidade dessas barreiras ou camadas de proteção em impedir a ocorrência do evento é a fase principal dessa metodologia, tanto que originou seu nome: Análise das Camadas de Proteção. Portanto, as Camadas de Proteção Independentes devem estar alinhadas de modo a agir primeiramente nos cenários de alta frequência, de modo a preservar a integridade das camadas que agem em cenários mais severos e mais raros. A consequência só ocorre na falha de todas as camadas de proteção, conforme mostra a Figura 9.



Figura 9 – Diagrama Simplificado da análise de LOPA. Adaptado de ABS Consulting.

A estimativa da probabilidade de ocorrência do evento indesejado é então estabelecida multiplicando-se a frequência do evento iniciador pelo produto das camadas independentes de proteção.

Do ponto de vista das indústrias químicas, comparam-se os valores obtidos com um critério de risco tolerável previamente estipulado pela companhia. Assim, pode ser necessário se recomendar a implementação de novas camadas de proteção de forma a garantir-se que os riscos ficarão dentro dos patamares previamente definidos pela empresa.

A metodologia LOPA é aplicada para cenários de risco médio e alto, visando confirmar a frequência de um determinado cenário observado no HAZOP, além de definir o SIL (Safety Integrity Level) esperado para um intertravamento.

O LOPA geralmente é definido em 6 etapas básicas (MARKOWSKI, 2010):

1. Descrição do cenário a ser estudado (proveniente da análise qualitativa);
2. Identificação da taxa de falha do iniciador do evento;

3. Observação de algum sistema de proteção/barreira independente de proteção (IPL) contra o cenário observado;
4. Calcular o produtório das taxa de falha do iniciador do evento com as barreiras de proteção observadas;
5. Comparar com a frequência aceitável por cada empresa.

Vale ressaltar que o presente trabalho considerou apenas o LOPA para os cenários caracterizados como risco médio ou alto. Deseja-se definir o SIL requerido para malhas de segurança. Em outras palavras, o objetivo foi determinar a probabilidade de falha em demanda de uma malha de segurança de forma que o risco do cenário atenda um critério de tolerância desejado.

Conforme já mencionado, um dos fatores que garantem a eficiência do LOPA é o alinhamento correto das camadas (IPL). Tomando o fluxograma básico como ponto de partida e supondo planta já em operação, pode-se ordenar uma série de camadas de modo a se reduzir corretamente o nível de exposição a risco.

A sequência recomendada de IPLs, usada quase de forma unânime nas indústrias químicas é a mostrada abaixo (ABS CONSULTING, 2017). Começa pela camada mais simples, com maior demanda, e termina naquela que é usada apenas em casos excepcionais.

1. Malhas de controle
2. Válvulas de alívio
3. Redundância dos sistemas de proteção
4. Shutdown de emergência

Na verdade, cada IPL é um complexo sistema que necessita de manutenção própria e tem uma série de particularidades. Na próxima seção, será focada a parte de integridade da malha de instrumentação (SIL).

#### **4.5 - SIL (SAFETY INTEGRITY LEVEL)**

O Nível de Integridade de Segurança, mais conhecido como SIL, é uma unidade de medida que serve para quantificar a redução de risco desejada ou para estimar a eficiência de uma camada de proteção independente (IPL). A escala de SIL varia de acordo com as

organizações, mas tipicamente seguem a norma IEC 61508, a qual define 4 níveis. Um valor baixo (SIL 1) significa que apenas uma baixa redução de risco equivalente é necessária, enquanto um SIL mais alto (por exemplo, SIL 3) requer um grau mais alto de redução de risco

O SIL é determinado a partir de fatores quantitativos em combinação com estimativas qualitativas como o tempo de vida útil da planta.

Na prática, levar determinado sistema para um determinado valor de SIL significa protegê-lo através de instrumentação específica, a qual será acionada apenas durante incidentes que não possam ser contidos pela malha de controle regular. Portanto, equipamentos de proteção também se adequam a uma escala de redução de risco, conhecida como SIF, que mede as falhas na instrumentação de segurança e são justamente fatores quantitativos para o cálculo do SIL. Como um todo, o sistema de instrumentação de segurança é conhecido pela sigla SIS.

O objetivo é implementar o equipamento de proteção para que o grau de redução de risco obtido corresponda o mais próximo possível da necessidade do SIL.

Uma redução de risco insuficiente (o SIL do equipamento de proteção é inferior ao SIL necessário) resultaria em um risco residual intolerável. Por outro lado, uma redução excessiva de risco (o SIL do equipamento de proteção é maior do que o SIL necessário) resultaria em uma carga de trabalho desnecessariamente alta, não sendo justificável. Vale ressaltar que o risco residual sempre permanecerá, porém com a correta implementação do SIL ele será tão pequeno que poderá ser tolerado.

Na prática, o LOPA é tipicamente utilizado para determinação da confiabilidade de SIFs, ou seja, o estudo nos determinaria qual a probabilidade de falha em demanda de uma barreira de proteção para o sistema (LOURENÇO, 2010).

Para alguns equipamentos de proteção já são conhecidas suas probabilidades de falha, como por exemplo: uma PSV possui probabilidade de falha de  $10^{-2}$ , o que significa 1 falha a cada 100 vezes, e este valor é caracterizado como SIL 2. A Tabela 1 mostra como são caracterizados os SIL mais comuns. (GATE.INC,2014)

SIL	PFD	Equipamentos Comuns
0	$10^0$	Teórico
1	$10^{-1}$	Malhas de controle genéricas
2	$10^{-2}$	PSV

Tabela 1 – Tabela Relacionando taxa de Falha com SIL (CCPS,1992).

Vale ressaltar que muitos processos possuem, além do SIS, um sistema conhecido como ESD (Shutdown de Emergência). A diferença básica é que um ESD é geralmente um sistema manual, projetado para imediatamente desligar a alimentação do processo principal e, se possível, parar a produção completamente. Um ESD não deve afetar o sistema de combate a incêndio nem a parte elétrica da instalação, já que esta última mantém o funcionamento de geradores que podem ser úteis em situação de abandono da planta (ACHARYULU, 2013).

#### 4.6 - BARREIRAS /IPL (INDEPENDENT PROTECTION LAYER) X SALVAGUARDAS

A última observação a ser feita no estudo de LOPA é a diferenciação entre Barreiras de proteção/IPL e as salvaguardas. Vale lembrar que o HAZOP identifica múltiplas salvaguardas. Para o estudo de LOPA, estas salvaguardas não serão contadas como barreiras. Para que esta salvaguarda seja contabilizadas ela deve obedecer os seguintes requisitos (GATE.INC, 2014):

1. Esta salvaguarda deve ser efetiva prevenindo a consequencia prevista no cenário, possuindo esta um tempo de ação correto, e capacidade adequada;
2. Funcionar independentemente do iniciador do evento;
3. Ser independente da atuação de qualquer outra barreira/IPL
4. Ser passível a teste de inspeção.

#### 4.7 – TABELA PARA ESTUDO DE LOPA E DETERMINAÇÃO DE SIL REQUERIDO

O objetivo do estudo de LOPA neste trabalho é determinar se os cenários mais críticos do HAZOP podem ter seu risco reduzido para um critério de tolerância, uma vez implementados dispositivos de controle (instrumentação) nestes cenários.

Como hipótese, considerou-se que os cenários de risco médio possuem tolerância de  $10^{-4}$ , ou seja, uma ocorrência a cada 10.000 anos. Aqueles de risco alto possuem tolerância de apenas  $10^{-6}$ , correspondendo a uma ocorrência a cada 1.000.000 anos. Cabe agora determinar se, uma vez colocadas as IPLs, chega-se a estes valores. Caso não seja possível atingí-los, usa-se o conceito de SIL requerido, isto é, a redução de risco necessária para se finalmente operar dentro do critério de tolerância.

De acordo com as particularidades de cada cenário, foram implementadas de 1 a 4 camadas de proteção (IPLs), as quais possuem probabilidade de falha individual estimada na tabela 1. O produtório dessas taxas é conhecido como PFD do sistema, ou Probabilidade de Falha por Demanda. Resumidamente, esta é a probabilidade de que, quando demandada, a IPL não realizará a tarefa requerida. A falha na realização pode ser causada, dentre outros motivos, por problemas nos componentes internos da IPL ou por falha humana (LOURENÇO, 2010).

Cabe ressaltar um tipo especial de IPLs, que são as SIF. Estas são funções de controle estático, algumas vezes chamadas de intertravamentos de segurança.

Cada SIF terá seu próprio valor de PFD com base no (LOURENÇO, 2010):

- número e tipo de sensores, solucionadores lógicos, e elementos finais de controle; e
- intervalo de tempo entre testes funcionais de seus componentes.

Uma vez que a SIF também possui importância na redução de risco de um cenário, ela possui um número de SIL intrínseco, o qual só pode ser mantido com o passar do tempo via inspeção do time de confiabilidade em uma empresa. No presente trabalho, os SILs são definidos como (adaptado de LOURENÇO, 2010):

- SIL 1:  $1 \times 10^{-2} < \text{PFD} \leq 1 \times 10^{-1}$  . Tais SIFs apresentam um único sensor, um solucionador lógico e um elemento de controle final;
- SIL 2:  $1 \times 10^{-3} < \text{PFD} \leq 1 \times 10^{-2}$  . Apresentam redundância de sensor;
- SIL 3:  $1 \times 10^{-4} < \text{PFD} \leq 1 \times 10^{-3}$  . São similares à categoria anterior, porém requerem projeto cuidadoso e testes de prova frequentes para manter os números baixos de PFD;

- SIL 4:  $1 \times 10^{-5} < PFD \leq 1 \times 10^{-4}$ . Não foram considerados no presente trabalho pois sua implementação seria muito complexa e traria uma redução de risco desprezível. São mais usadas em plantas nucleares ou sistemas de aviação (LOURENÇO, 2010).

Como já mencionado, as causas e as consequências de cada cenário vêm do HAZOP, sendo portanto qualitativas. Para tornar a metodologia LOPA mais precisa, a CCPS definiu, em 2013, uma maneira de estimar as consequências quantitativamente. Para isto, criou índices específicos para medir a probabilidade de ocorrer, dentre outros: Evento Iniciador, Ignição, Fatalidades ou Dano Ambiental.

Uma vez estimados esses índices, é feito o seu produtório, o qual é denominado Frequência das Consequências Não Mitigadas (FCNM). Qual menor o FCNM, maior a integridade do sistema como um todo (CCPS, 2013).

Serão analisados agora os índices separadamente:

#### A) Evento Iniciador

Esta frequência é expressa em eventos por ano (CCPS, 2013). Os eventos iniciadores mais comuns são aqueles com ao menos uma das características abaixo (LOURENÇO, 2010):

- Incêndios ou explosões nas proximidades do sistema;
- Falha nos componentes do sistema de controle do processo básico;
- Falha no vaso ou na tubulação ocasionada por fadiga mecânica, corrosão, erro de projeto ou especificação;
- Falha humana, que pode ser proveniente de erro operacional, erro de manutenção, erro a respostas críticas ou erros de programação.

No presente trabalho, não havendo dados históricos em que se basear, recorreu-se apenas às frequências dos cenários identificados no HAZOP. A matriz com os cenários de alto e médio risco (Figura 8) mostra que a frequência mais elevada foi de  $10^{-1}$ . Isto significa 1 evento a cada 10 anos. O presente trabalho usou uma abordagem conservadora, a qual se baseará neste pior caso. Portanto, o índice de evento iniciador foi de  $10^{-1}$ .

## B) Ignição

Trata-se da probabilidade mensurada pelo histórico de atividades realizadas em campo (CCPS, 2013). Sabe-se que o dióxido e o trióxido de enxofre não são inflamáveis nas condições de liberação direta para a atmosfera, embora sejam tóxicos. No entanto, essas substâncias têm o potencial de atingir o limite inferior de inflamabilidade ao reagir com compostos orgânicos, formando nuvens explosivas (PUBCHEM, 2016). No presente trabalho não abordamos os demais processos existentes na instalação industrial, focando apenas no processo de contato. Desta forma, foi suposto a presença de plantas adicionais onde podem existir compostos orgânicos. Portanto, ficou estabelecido o valor de 1,0 para a probabilidade de ignição, sendo esta uma abordagem conservadora.

## C) Fatalidades e Danos Ambientais

Para estes índices, seria necessário uma análise histórica de incidentes, além do estudo mais profundo de vulnerabilidade, o qual iria identificar a real probabilidade de ocorrer danos a pessoas e meio ambiente. Portanto, novamente adotando uma abordagem conservadora, considerou-se o pior caso, que é o valor 1,0.

Para o estudo de LOPA, foi utilizada a Tabela 2, com a seguinte legenda:

- Nó – Refere-se ao nó do HAZOP;
- N° – Número do cenário no HAZOP;
- Critério de tol. – Critério de tolerância;
- EI –Evento Iniciador
- PI – Probabilidade de Ignição;
- PF – Probabilidade de fatalidades;
- PDA – Probabilidade de dano ambiental;
- FCNM – Frequência das consequências não mitigadas;
- PFD – Probabilidade de falha por demanda

Nó	Nº	Risco associado	Critério de tol. (ex: 10 <sup>-6</sup> )	Evento Iniciador	Causas (simplificado)	Consequências (simplificado)	PI	PF	PDA	FCNM	Camada N	Camada N+1	PFD (Probabilidade de falha na demanda)	SIL Requerido	AÇÕES

Tabela 2 – Tabela para estudo de LOPA. Adaptado de Primatech.

A tabela do LOPA se diferencia da tabela do HAZOP uma vez que se consideram os fatores de probabilidade, pois o foco é estimar o parâmetro FCNM (Frequência das Consequências Não Mitigadas).

Nota-se que, para o processo estudado, a FCNM será igual a 0,1 em todos os cenários. Isto porque a Probabilidade de Evento Iniciador foi estimada em 0,1, ao passo que todas as demais foram fixadas em 1,0 devido à abordagem conservadora, gerando o produtório 0,1.

Conforme já mencionado, cada IPL (Camada do LOPA) terá um PFD próprio, sendo este uma grandeza adimensional. O presente trabalho denominou tais valores como  $PFD_{IPL}$ .

Para o cálculo da probabilidade de falha por demanda (PFD) do sistema como um todo, foi usada a equação 1, a qual depende das camadas indicadas e de seus respectivos PFDs.

$$PFD_{Sistema} = FCNM * \prod_1^N PFD_{IPL} \quad (1)$$

Onde:

$PFD_{Sistema}$  representa o PFD do conjunto de camadas de proteção;

$FCNM$  representa a frequência das consequências não mitigadas;

$PFD_{IPL}$  representa o PFD individual de cada camada de proteção.

Finalmente para cálculo do SIL requerido, ou seja, barreira requerida no sistema de forma a atingir a frequência desejada, será usada a equação 2.

$$SIL_{Requerido} = \frac{CT}{PFD_{Sistema}} \quad (2)$$

Onde:

$SIL_{Requerido}$  representa o SIL requerido pelo sistema para se atingir o limite de tolerância

CT representa o critério de tolerância ( $10^{-4}$  para cenários de risco médio

e  $10^{-6}$  para cenários de risco alto)

$PFD_{Sistema}$  representa o PFD do conjunto de camadas de proteção;

Por exemplo, caso se calcule um  $SIL_{Requerido} = 10^{-2}$ , tem-se que o cenário, mesmo com todas as barreiras já listadas no LOPA, ainda precisa ter o seu risco reduzido em  $10^{-2}$  para se tornar tolerável. No presente trabalho, este  $SIL_{Requerido}$  será chamado SIL 2, agindo-se de forma análoga para os demais valores eventualmente calculados.

# Capítulo 5 – Resultados da Análise de Risco

Este capítulo visa contemplar todas as considerações usadas nos estudos de HAZOP e de LOPA.

## 5.1 – RESULTADO DO HAZOP

### 5.1.1 – DEFINIÇÃO DOS NÓS

O primeiro procedimento foi dividir o fluxograma em 7 subsistemas. Este encontra-se no ANEXO 1 do presente trabalho e será usado como base para os resultados tanto do HAZOP quanto do LOPA. Os subsistemas receberam cor específica, para facilitar identificação, e foram numerados na sequência abaixo:

- 1) **Tratamento do enxofre:** Engloba o tanque de fusão do enxofre, cuja identificação é TQ-1112, bem como o tanque de decantação de partículas não fundidas (TQ-1113), o filtro de terra diatomácea (FL-1111) e o tanque de acúmulo de enxofre líquido (TQ-1114).
- 2) **Queima do enxofre:** Compreende todo o forno atomizador (F-1111) e os trocadores críticos para o resfriamento da corrente gasosa que sai deste forno (trocadores P-1111 e P-1122). A tubulação alimentadora destes também é contemplada.
- 3) **Conversão de SO<sub>2</sub> e sistema de integração energética:** Contempla a corrente gasosa que alimenta o topo do conversor catalítico, vinda do subsistema 2. Todas as correntes que abastecem ou saem dos leitos está englobada neste subsistema. Portanto, estão incluídos também os trocadores que fazem o resfriamento entre um leito e seu adjacente. São estes: P-1112, P-1113, P-1114, P-1115, P-1123. Uma vez que o trocador P-1112 é responsável por resfriar o efluente gasoso convertido no primeiro leito, ele realiza a troca térmica de maior magnitude neste subsistema, sendo dependente do vapor gerado na caldeira V-1121 para fazê-lo. Portanto, esta caldeira também está contemplada neste subsistema.
- 4) **Absorção intermediária e final do sistema 2x2:** É formado por todas as entradas e saídas das torres de absorção intermediária e final. Esses equipamentos foram identificados como T-1131 e T-1132, respectivamente. Portanto, o subsistema 4 se inicia na saída do trocador responsável por resfriar o último leito e termina na saída da chaminé que emite trióxido não absorvido, traços de dióxido e gotículas de ácido.

5) **Insumos do processo:** Esse é um subsistema mais simples, onde só estão incluídos a entrada de vapor d'água no tanque de fusão (TQ-1112) e na caldeira V-1123. Esta recebe também água desmineralizada, a qual é parcialmente transformada em vapor e parcialmente mantida em estado líquido para auxiliar no resfriamento das correntes gasosas que saem entre um leito e outro do conversor. Além disso, o subsistema 5 também engloba a entrada de água de resfriamento (fonte externa) nos trocadores P-1131 e P-1133.

6) **Secagem do ar:** Compreende a entrada de ar atmosférico no processo, o filtro por onde este passa (FL-1112), a entrada principal e o interior da torre de secagem. Inclui também a corrente de topo, que representa o ar seco e filtrado que irá alimentar o forno, além da corrente de ácido úmido que deixa a torre de secagem e vai para o tanque de acumulo TQ-1132.

7) **Obtenção do produto final:** Esse é um subsistema simples que envolve apenas o abastecimento do tanque TQ-1132 com água de processo (diluyente), bem como o resfriamento do produto final através do trocador P-1131.

Com os subsistemas definidos procedeu-se a identificação dos nós, que, conforme já mencionado, são os pontos estratégicos do fluxograma onde a metodologia HAZOP será efetivamente aplicada. No presente trabalho, optou-se por pontos na entrada e/ou saída de equipamentos críticos, como o forno atomizador e as duas torres de absorção. Também foram selecionadas determinadas correntes do extenso sistema de resfriamento que interliga os leitos do conversor (subsistema 3). Houve especial cuidado para que nenhum componente do fluxograma ficasse de fora do HAZOP. A nomenclatura baseou-se em um número, referente ao subsistema, e uma letra, atribuída em ordem alfabética. Vale ressaltar que os nós não exibem uma escala de prioridades ou pesos, sendo igualmente importantes no resultado do HAZOP como um todo.

Todos os nós estão marcados no fluxograma da página 54 e representados por uma estrela.

Seguindo essa lógica, os nós marcados foram os seguintes:

- Nó 1A: Saída de enxofre líquido purificado (alimentação do forno)
- Nó 2A: Saída do forno
- Nó 2B: Saída do trocador de calor P-1111

- Nó 3A: Saída de vapor do trocador P-1112
- Nó 3B: Alimentação no topo do conversor
- Nó 3C: Saída do terceiro leito, para resfriamento
- Nó 3D: Alimentação entre o segundo e terceiro leito, com gás pobre em SO<sub>3</sub> a 430o C
- Nó 4A: Transferência de gases sulfurados não absorvidos para a chaminé.
- Nó 4B: Saída de topo da absorção intermediária (gás pobre em SO<sub>3</sub>)
- Nó 4C: Alimentação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no absorvedor final
- Nó 4D: Água de resfriamento saindo do trocador P-1132
- Nó 5A: Alimentação dos trocadores P-1131 e P-1133 com água de resfriamento
- Nó 5B: Alimentação do trocador P-1113 com água
- Nó 6A: Alimentação da torre de secagem com ar filtrado
- Nó 6B: Alimentação do forno com ar seco e filtrado
- Nó 6C: Alimentação do tanque T-1132 com o ácido proveniente da torre de secagem
- Nó 7A: Alimentação do tanque T-1132 com água de processo
- Nó 7B: Corrente de produto final
- Nó 7C: Alimentação da absorção intermediária com o ácido vindo do tanque TQ-1132

Portanto, usando-se os subsistemas e nós mencionados, bem como as etapas descritas no capítulo 3, obteve-se o fluxograma de processo que se encontra no ANEXO 1.

### 5.1.2- DEFINIÇÃO DOS CENÁRIOS E DISTRIBUIÇÃO DE RISCO

Em cada nó, foram identificados os parâmetros e os desvios que apresentassem algum tipo de dano à operação, aos trabalhadores, ao meio ambiente e/ou à reputação da empresa produtora. Se um parâmetro não apresenta risco de segurança, portanto, ele não está incluído no HAZOP do presente trabalho.

Após a análise qualitativa de cada nó, procedeu-se à identificação de causas, consequências, barreiras preventivas e/ou mitigadoras, recomendações e finalmente dos riscos. Estes foram classificados de acordo com a matriz já definida, recebendo a denominação de baixo, médio ou alto. Vale ressaltar que como não havia histórico de eventos para determinação da frequência, utilizamos como parâmetro o catálogo de taxa de falha da HSE(Health Safety Executive) além do Offshore Reliability Databook (OREDA,1984) .

No total, foram identificados 58 cenários pela metodologia HAZOP. A distribuição foi a seguinte:

- 27 cenários de baixo risco
- 26 cenários de médio risco
- 5 cenários de alto risco

Portanto, foi gerada a tabela de resultados, a qual se encontra no ANEXO 2 no presente trabalho.

Todos os cenários cujo risco foi classificado como alto ou médio entraram no escopo do LOPA, enquanto que os demais não necessitam de análise mais detalhada, bastando implementar as recomendações apontadas no estudo.

A Figura 10 mostra a distribuição dos cenários LOPA dentro da matriz de risco.

SEVERIDADE	CONSEQUÊNCIAS				FREQUÊNCIA				
	PESSOAS	ATIVOS	MEIO AMBIENTE	REPUTAÇÃO	A	B	C	D	E
					NUNCA ACONTECEU NESTA INDÚSTRIA	ACONTECEU RARAMENTE NESTA INDÚSTRIA, MAS NUNCA NESTA EMPRESA	JÁ ACONTECEU NESTA EMPRESA, OU ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ AO ANO NA INDÚSTRIA	JÁ ACONTECEU NESTA PLANTA, OU ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ NESTA EMPRESA	ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ NESTE ANO NESTA PLANTA
Taxa de Falha				$>10^{-6}$	$10^{-6}$ a $10^{-4}$	$10^{-4}$ a $10^{-2}$	$10^{-2}$ a $10^0$	$<10^0$	
1	Danos pequenos, sem afastamento	Danos menores do que o valor base	Danos pontuais, reversíveis, que se dispersam naturalmente	Sem interesse da mídia e da população vizinha.					
2	Afastamento de 1 a 15 dias OU dano leve se a exposição for prolongada	Danos até 20 vezes o valor base	Impacto moderado e remediável em até 1 semana.	Pequeno distúrbio da população vizinha, devido a odor ou ruído.			2	5	
3	1 Lesão permanente, gerando incapacidade	Danos na faixa de 20-100 vezes o valor base	Impacto remediável em até 1 mês.	Danos a residências vizinhas e/ou moradores. Interesse de mídia local.			8	3	
4	Entre 1 e 3 fatalidades OU mais de 1 lesão permanente	Perda total de 1 equipamento	Impacto remediável em até 6 meses. Dano severo a ecossistemas.	Interesse de mídia nacional. Reação negativa e intensa da população em geral.		3	5	2	
5	Mais de 3 fatalidades	Perda total da planta de operação	Impacto permanente, com morte de flora e/ou fauna.	Interesse de mídia internacional. Possível parada de operação.		2	1		

Figura 10 – Quantificação na Matriz de Risco: Quantidade de cenários LOPA e distribuição de riscos

Observa-se que a maioria dos cenários se encontra na região de fronteira entre o risco baixo e médio e entre médio e alto. Isto é um facilitador para os resultados do LOPA, pois indica que a adição de uma única barreira provavelmente já terá um impacto significativo para reduzir o risco de muitos eventos indesejados.

Transformando-se os valores em um texto que descreva resumidamente os cenários de médio e alto risco, obteve-se a tabela 4 abaixo. Trata-se de uma versão simplificada da matriz indicada na Figura 8.

SEVERIDADE	FREQUÊNCIA				
	A	B	C	D	E
	NUNCA ACONTECEU NESTA INDÚSTRIA	ACONTECEU RARAMENTE NESTA INDÚSTRIA, MAS NUNCA NESTA EMPRESA	JÁ ACONTECEU NESTA EMPRESA, OU ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ AO ANO NA INDÚSTRIA	JÁ ACONTECEU NESTA PLANTA, OU ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ NESTA EMPRESA	ACONTECEU MAIS DE 1 VEZ NESTE ANO NESTA PLANTA
>10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup> a 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup> a 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup> a 10 <sup>0</sup>	<10 <sup>0</sup>	
<b>1</b>					
<b>2</b>			Alta concentração de SO <sub>2</sub> na saída do forno (corrosão da tubulações e obstrução dos poros do catalisador)	Aumento da viscosidade do enxofre fundido. Desgaste físico em trocadores intermediários. Altas emissões de SO <sub>3</sub> com formação de chuva ácida.	
<b>3</b>			Formação de ácido dentro do forno (corrosão grave); condensação de ácido nas torres de absorção (corrosão grave); vazamento de gases do conversor; perda dos leitos 3 e 4 do conversor	Vazamentos pontuais de SO <sub>2</sub> gasoso ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> líquido (risco de saúde); falha no resfriamento entre o 1o e 2o leito do conversor	
<b>4</b>		Excesso de chama no forno; falhas nos filtros de secagem	Contaminação nas torres de absorção (desgaste mecânico); ácido muito quente na torre de secagem (corrosão grave); excesso de vapor na caldeira (sobrepresão); sinterização do catalisador devido a alta T	Erro de fusão de enxofre devido a baixa temperatura ou desgaste da serpentina (acúmulo de cinzas no forno);	
<b>5</b>		Excesso de enxofre ou presença de umidade no forno;	Baixa vazão de oxigênio entrando no forno devido a problemas na torre de secagem.		

Tabela 4: Descrição generalizada dos cenários passíveis ao estudo de LOPA.

## 5.2 – RESULTADOS DO LOPA

O estudo LOPA, assim como o HAZOP, gera uma tabela onde cada linha representa um cenário. Uma vez que o LOPA é restrito a riscos altos e médios, esta tabela apresentará menos linhas. Esta tabela está representada no ANEXO 3 no presente trabalho.

Para o estudo de LOPA, foi possível definir, por meio de recomendações, pontos de controle da operação, atuando sobre vazão, pressão ou temperatura. Em alguns cenários, recomendou-se o uso de alarmes como proteção adicional.

Para os cenários de sobrepressão, dentre outros cenários que utilizaram PSVs, é observado um problema, pois seu alinhamento não poderá ser realizado para atmosfera nem para flare, uma vez que representará liberação de gases  $SO_x$  para atmosfera. Vale ressaltar que a emissão de dióxido e trióxido de enxofre é regulada pela resolução CONAMA N° 436/2011, ANEXO 12, onde consta a seguinte tabela:

Unidade de Produção	Fontes de emissão	SO <sub>2</sub> (base seca)	SO <sub>3</sub> (base seca)
Plantas de ácido sulfúrico de dupla absorção	Torre de absorção final de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2,0 kg por tonelada de ácido produzido 100%	0,15 kg por tonelada de ácido produzido 100%

Tabela 5 – Adaptado de CONAMA N° 436/2011.

Para complementação do projeto, podemos deixar duas possíveis recomendações de forma a ser avaliado por meio de estudo:

- Implementação de uma coluna de lavagem com água para esses gases de forma que haja formação de ácido diluído, para que este seja comercializado como subproduto.
- Implementação de uma coluna de lavagem com solução básica, de forma a conseguirmos formar sal residual, sendo este comercializado como subproduto, ou até mesmo descartado como resíduo sólido.

Para os cenários de furo em trocadores de calor, entupimento com trocadores de calor, podemos avaliar a possibilidade de alinhamento para trocadores reserva, além de alarme relacionado à vazão ou de temperatura na linha de saída dos trocadores de calor para o caso de

risco médio. Já para o caso de risco alto, podemos considerar instação de válvula de bloqueio atuando em função de um intertravamento para impedir formação de ácido de ácido no forno.

Para os cenários de furo em linhas, podemos apenas relacionar intertravamentos de vazão e alarmes com cenários de risco alto. Já para risco médio, podemos apenas recomendar implementação de uma linha especificada, a qual apresentará menor taxa de falha, ou seja menor probabilidade de ocorrência de determinado cenário, além da inspeção programada dessa linhas, e por motivos de segurança, instalação de medidores de gases em campo para acompanhamento de possíveis vazamentos.

## Capítulo 6 – Conclusão

Este capítulo visa resumir os resultados encontrados nas duas metodologias utilizadas e verificar a aplicabilidade dos mesmos em plantas reais de ácido sulfúrico.

### 6.1 – CONSIDERAÇÕES SOBRE FLUXOGRAMA E METODOLOGIAS USADAS

Uma vez que não foram usados dados quantitativos, o fluxograma é aplicável para diferentes capacidades de produção industrial, considerando assim que os cenários identificados são críveis tanto para plantas de baixa quanto de grande capacidade. Isto abrange uma faixa de produção de 500 a 2500 toneladas por dia (MB CONSULTORES, 2009).

Com exceção da temperatura de fusão do enxofre (143° C), da composição ideal da corrente que deixa o forno (11% SO<sub>2</sub> v/v), da temperatura de ativação do pentóxido de vanádio (430-450° C) e da faixa de pressão que favorece a conversão de SO<sub>2</sub> em SO<sub>3</sub>, as variáveis de processo são bastante flexíveis.

Assim, as metodologias usadas pode servir como base para a implementação de medidas de segurança em plantas reais. De modo análogo, pode-se afirmar que o fluxograma utilizado apresenta um nível de integridade aceitável para se operar industrialmente, seja em baixa ou grande capacidade.

O processo utilizou-se de conceitos fundamentais para a atividade industrial, tais como integração energética.

As metodologias HAZOP e LOPA mostraram-se ferramentas eficientes para avaliação de risco da planta genérica estudada. O HAZOP identificou que metade dos cenários possíveis (26 de 58) apresentam risco baixo de efetivamente ocorrerem, o que contribui para a viabilidade técnica da rota. Muitos dos cenários de risco médio estão na fronteira da classificação, sendo rapidamente corrigidos para risco baixo quando se atua sobre a frequência, conforme foi demonstrado pela metodologia LOPA. Analogamente, os riscos altos, os quais representam 9% dos cenários, podem ser reduzidos a médio mediante aplicação do LOPA.

No entanto, é importante ressaltar que, se a capacidade fosse fixada em determinado valor, o risco associado a alguns cenários poderiam variar daquele encontrado neste estudo. Isto

porque, em equipamentos críticos, como o conversor catalítico, a dimensão vai influenciar na severidade, de forma diretamente proporcional.

Assim sendo, o presente trabalho oferece uma análise preliminar de integridade para planta de produção de ácido sulfúrico. Caso seja fixada a capacidade de produção, é necessário reaplicar, nos equipamentos críticos, as duas metodologias usadas, verificando-se possíveis alterações de severidade.

## **6.2 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudo de vulnerabilidade de forma a avaliar a resposta de emergência aos cenários mais críticos e reavaliar a severidade. Tal estudo deveria identificar uma localização ótima para a planta de modo a minimizar o seu impacto em populações vizinhas;
- Análise detalhada e comparativa de materiais a serem usados em áreas críticas, notadamente as tubulações de ácido sulfúrico, o forno atomizado, o conversor, as torres de absorção e a torre de secagem;
- Análise detalhada de possíveis arranjos para o conversor, principalmente comparando-se os sistemas 4x0, 1x3, 2x2 e 3x1;
- Estudo dos trocadores auxiliares e colunas de lavagem;
- Avaliação das malhas de controle utilizadas para os equipamentos, além dos intertravamentos associados.

## Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

ABIQUIM 2012. “Anuário da Indústria Química”.

ABIQUIM 2014. **O que mudou na indústria química pós acidente de Bhopal**. Luiz Shizuo Harayashiki. Catálogo de 50 anos da ABIQUIM 2014

ABIQUIM. 2015. “Anuário da Indústria Química”.

ABS Consulting. Disponível em: <http://www.absconsulting.com.br/analise-de-camadas-de-protecao.cfm>. Acesso:20/06/2017

ACHARYULU, P.V.S et al. 2015. "A framework for safety automation of safety-critical systems operations". Department of Computer Science and Engineering, GIT, GITAM University, Visakhapatnam, India. Science Direct. Published on 21 April 2015.

ANDERSEN, Siri. *Risk analysis and risk management approaches applied to the petroleum industry and their applicability to IO concepts*. Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Industrial Economics and Technology Management, Trondheim, Norway. 2012. Safety Science. Vol 50. Pág 2010-2019.

BURTON, John T.; DREXLER, Drew J. **Stabilized concentrated sulphuric acid compositions**. U.S. Patent n. 5,075,086, 24 dez. 1991. – precipitação de impurezas

CASCAES, S. M. **Inspeção de Equipamentos: Estudo de Casos. Noções Básicas de Segurança de Processo NR20**. BRASKEM – RS. 2013

CB INSIGHTS. 2017. Bayer - BAYQIK quasi-isothermal sulfuric acid converter technology  
<https://www.cbinsights.com/company/bayer-bayqik-quasi-isothermal-sulfuric-acid-converter-technology-reviews> Acesso em 18 de junho de 2017.

CHEMETICS, 2012. **The converter**. Link:  
[http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20\\_Learn\\_About\\_Us/25\\_Products/252\\_Chemetics/Converter%20InfoSheet.pdf](http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20_Learn_About_Us/25_Products/252_Chemetics/Converter%20InfoSheet.pdf) Acesso em 18 de julho de 2017.

CHILTON, Thomas H.; COLBURN, Allan Philip. Mass transfer (absorption) coefficients prediction from data on heat transfer and fluid friction. *Industrial & engineering chemistry*, v. 26, n. 11, p. 1183-1187, 1934.

CONSULTANCY UK. 2015. **Global chemicals market to grow to 5.1 trillion by 2020**. – Link: <http://www.consultancy.uk/news/2745/global-chemicals-market-to-grow-to-51-trillion-by-2020> Acesso em 29 de julho de 2017.

CONAMA, 2011. RESOLUÇÃO N° 436/2011. - " Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007." - Data da legislação: 22/12/2011 - Publicação de 26/12/2011, pág. 304-311. Link: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660> Acesso em 18 de julho de 2017.

CRAWLEY, Frank; TYLER, Brian. **HAZOP: Guide to best practice**. Elsevier, 2015.

CCPS. **Enabling Conditions and Conditional Modifiers for Layers of Protection Analysis – AIChE**. 2013. Link: <https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/summaries/overview-of-conditional-modifiers.pdf> Acesso em 18 de junho de 2017.

DAUM, Karl-Heinz; RAUSER, Wolf-Christoph. **Process and plant for producing sulfuric acid**. U.S. Patent n. 7,820,134, 26 out. 2010.

DE JESUS, Wanderson Miliano; RODRIGUES, Wagner José. **Automização do controle do PCI e melhoria do controle da relação estequiométrica de um forno de combustão a gás**. e-xacta, v. 4, n. 1, 2011.

DE MENEZES, Uiara Gonçalves et al. Gestão da inovação para o desenvolvimento sustentável: comportamento e reflexões sobre a indústria química. **RAI Revista de Administração e Inovação**, v. 8, n. 4, p. 88-116, 2011.

DUARTE, Alexandre Ambiel Barros Gil. A INDÚSTRIA QUÍMICA NO BRASIL.2012 **Anuário da ABIQUIM®. 2012**.

DUARTE JUNIOR, N. de S. F. **A Gestão de Riscos do Ponto de Vista da Complexidade**. 2011. Banas Qualidade, n. 233, Ano XXI, out. 20

FILE, COST. **Estimate costs of distillation and absorption towers via correlations**. 1979.

FRANK, Walt; FARQUHARSON, John. **Guidelines for Developing Quantitative Safety Risk Criteria**. Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, New York, v. 210, 2009.

GALEMBECK, Fernando et al. Chemical industry: recent developments, problems and opportunities. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1413-1419, 2007.

GATE.ENERGY. Introduction to layers of protection analysis(LOPA). 2007. Disponível em: <http://gateinc.com>

GIANETTO, A.; SPECCHIA, Vito; BALDI, G. Absorption in packed towers with concurrent downward high- velocity flows—II: Mass transfer. *AIChE Journal*, v. 19, n. 5, p. 916-922, 1973.

GOWLAND, Richard. **The accidental risk assessment methodology for industries (ARAMIS)/layer of protection analysis (LOPA) methodology: A step forward towards convergent practices in risk assessment?**. *Journal of hazardous materials*, v. 130, n. 3, p. 307-310, 2006.

HERBERT, Furkert et al. **Catalytic method for the recovery of sulphuric acid in a plurality of contact-and-absorption steps**. U.S. Patent n. 3,443,896, 13 maio 1969.

HERRMANN, CARL V. **Contact process for manufacturing sulphuric acid**. U.S. Patent n. 2,357,195, 29 ago. 1944.

HRA/SHELL. Disponível em: <http://slideplayer.com/slide/6118600/>. Acesso:20/06/2017

HOFFMANN, Volker H.; HUNGERBÜHLER, Konrad; MCRAE, Gregory J. Multiobjective screening and evaluation of chemical process technologies. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 21, p. 4513-4524, 2001.

HOSTALEK, Martin et al. **Method for producing high-purity sulphuric acid**. U.S. Patent n. 6,740,302, 25 maio 2004.

HUMMEL, Richard L. **Production of sulphuric acid**. U.S. Patent n. 3,475,119, 28 out. 1969.

FRANK, Walt; FARQUHARSON, John. Guidelines for Developing Quantitative Safety Risk Criteria. **Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, New York**, v. 210, 2009.

KIEFER, D.M. Sulfuric acid: Pumping up the volume. An 18th-century English physician's "lead cathedrals" helped launch a chemical industry. *American Chemical Society*. 2001. Link: <https://pubs.acs.org/subscribe/archive/tcaw/10/i09/html/09chemch.html> Acesso em 17 de julho de 2017.

KLETZ, T. *Hazop and Hazan – Identifying and Assessing Process Industry Hazards* 4ª edição. IchemE. Rugby .UK. 1999

LAWLEY, H.G., 1974, *Operability Studies and Hazard Analyses*, *Chemical Engineering Progress*, 70(4):45.

LEES, F.P. *Loss Prevention in The Process Industries*. 2nd edition. Butterworth. London. UK 1996.

Lourenço, M.J.M. *Análise das Condições de Proteção e Segurança Radiológicas das Instalações com Aceleradores de Partículas na Área de Pesquisa no Brasil – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.*

MACEDO DE LIMA BARATA, Martha; CYNAMON KLIGERMAN, Débora; MINAYO-GOMEZ, Carlos. A gestão ambiental no setor público: uma questão de relevância social e econômica. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, 2007.

MAIA NETO, L. *Identificação de perigos e avaliação de riscos em uma unidade offshore de na fase de operação: estudo de caso de um FPSO [dissertação]. Niterói (RJ): Universidade Federal Fluminense, 2007.*

MARKOWSKI, Adam S.; MANNAN, M. Sam. ExSys-LOPA for the chemical process industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 23, n. 6, p. 688-696, 2010.

MB CONSULTORES LTDA. 2009. “Manual de Ácido Sulfúrico”. Link: <http://www.h2so4.com.br/consultoria-de-acido-sulfurico/estudos-de-desengargalamento-e-aumento-de-eficiencia/> . Acesso em 10 abril 2017.

MB CONSULTORES LTDA, 2017. Tecnologia BAYQIK. Link: <http://www.h2so4.com.br/jacobs-acquire-bayqik-conversor-de-acido-sulfurico-tecnologia-da-bayer-ag/> Acesso em 17 de julho de 2017.

MEZZADRINI, Ana Júlia. Como a indústria química no Brasil pode crescer em nível mundial. **FORBES**, 433, janeiro e 2016.

MONTGOMERY, Samuel A.; HUBBARD, John A. **Sulphuric acid concentration**. U.S. Patent n. 1,906,399, 2 maio 1933.

MORAES, G. *Sistema de Gestão de Riscos: Estudos de Análises de Riscos Offshore e Onshore*". Gerenciamento Verde Editora, 2013. 640 p. 2

NORMA ISA-TR84.00.02-2002 - Part 1. Link: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0ahUKEwi7->

[vrd187UAhXGQpAKHUp6BfoQFggMAI&url=https%3A%2F%2Fwww.isa.org%2Fpdfs%2Fmicrosites195%2Ftr-8402p1%2F&usg=AFQjCNEWv6QF4X5vbcXXhBs-oRQwJAHqrg](https://www.isa.org/pdfs/microsites195/tr-8402p1/&usg=AFQjCNEWv6QF4X5vbcXXhBs-oRQwJAHqrg)  
Acesso em 11 de Junho de 2017.

NORMA IEC61508. Link: <http://www.iec.ch/functionalsafety/explained/> Acesso em 21 de Junho de 2017.

OESTERREICH, T.D. 2016 "Understanding the implications of digitisation and automation in the context of Industry 4.0: A triangulation approach and elements of a research agenda for the construction industry ". Osnabrück University, Accounting and Information Systems, Katharinenstr. 1, 49074 Osnabrück, Germany. Science Direct.

PALMER, P.J. *Evaluating and assessing process hazard analyses*. 2004. Journal of Hazardous Materials. Volume 115, Issues 1–3, 11 November 2004, Pages 181–192

PRIMATECH. *LOPA Summary Sheet*. Acesso em: 02/07/2017. Disponível em: [https://www.primatech.com/docs/form\\_lopa\\_summary\\_sheet.xls](https://www.primatech.com/docs/form_lopa_summary_sheet.xls)

PUBCHEM, 2016. Compound Summary for CID 24682 – Sulphur Trioxide. Link: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfur\\_trioxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfur_trioxide#section=Top) Acesso em 19 de julho de 2017.

SAXER, P. **Aplicação da FMEA para análise de riscos na qualidade do processo de embalagens em uma multinacional de agroquímicos**. Lorena, PR, 2015.

SCULLIN, Herbert P. **Manufacture of sulphuric acid**. U.S. Patent n. 2,286,875, 16 jun. 1942.

SCHOUBYE, Peter. **Process for concentration of sulphuric acid**. U.S. Patent n. 6,090,364, 18 jul. 2000.

SEITZ, Ekkehart; MULLER, Hermann; SCHMIDT, Georg. **Method of manufacturing sulphuric acid**. U.S. Patent n. 6,153,168, 28 nov. 2000.

STAHL, Erich. **Process for the production of sulfuric acid by the contact process**. U.S. Patent n. 2,819,947, 14 jan. 1958.

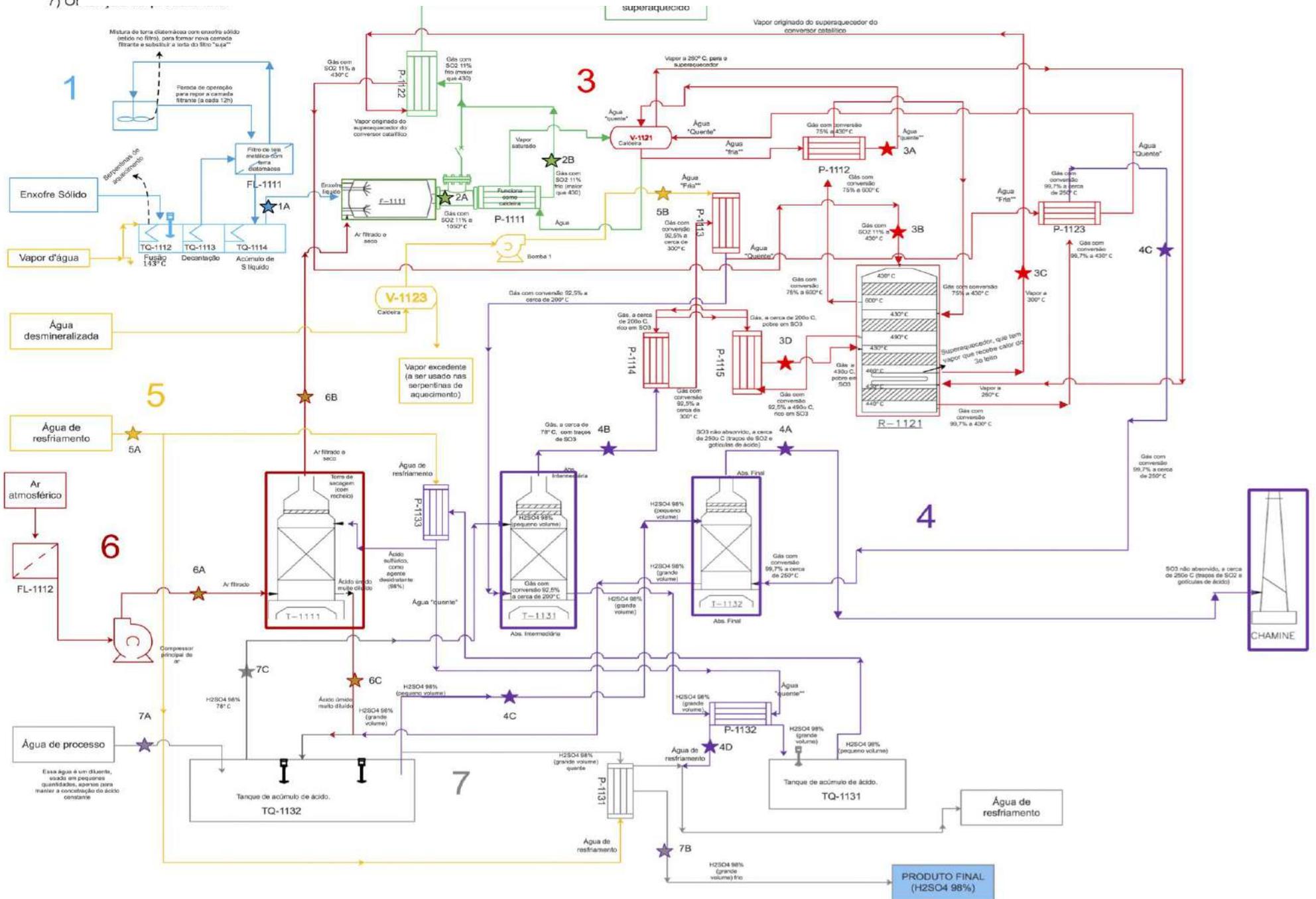
VALE FERTILIZANTES. "Programa de inspeção baseado em risco - tubulação para condução de ácido sulfúrico". 2015. <http://www.h2so4.com.br/downloads/COBRAS-2013/COBRAS-2013-VALE-ProgramadeInspeçãoBaseadaemRisco-TubulacaoConducaoAcidoSulfurico.pdf> Acesso em 10 de Abril de 2017.

WELLS, G. *Hazard Identification and Risk Assessment*. 1st edition. IchemE. Rugby. UK. 1996

# ANEXO 1: FLUXOGRAMA COM A DESCRIÇÃO E OS NÓS

- 1) Tratamento do enxofre
- 2) Queima do enxofre
- 3) Conversão de SO<sub>2</sub> e sistema de integração energética
- 4) Absorção intermediária e final do sistema 2x2
- 5) Insumos do processo
- 6) Se
- 7) Oi

## Planta genérica de ácido sulfúrico



## ANEXO 2: TABELA DE CENÁRIOS DO HAZOP

Legenda: Par= Parâmetro operacional;  
Temp.= Temperatura; Conc. = Concentração;  
Cont=Contaminante; Comp = Composição  
F= Frequência; S= Severidade

Nó 1A: Saída de enxofre líquido purificado (alimentação do forno)

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
1	Comp.	Outra	Erro na fusão do enxofre (temperatura baixa do TQ-1112) e/ou perda do filtro FL-1111	Acúmulo de cinzas no forno. Aumento de perda de carga. Possível perda do forno. Se persistir por muito tempo, cinzas são arrastadas para o conversor e sinterizam o catalisador. Perda de produto. Possível acúmulo de umidade no forno, gerando ácido em seu interior. Corrosão localizada e severa.	Sistema de filtração e sedimentação encontram-se acoplados. Tanque de fusão possui agitador, facilitando troca térmica. Possui serpentina de aquecimento.	Instalar medidor de temperatura no tanque de fusão (TQ-1112). Realizar amostragem periódica da corrente que sai do filtro FL-1111. Instalar filtro redundante. Instalar válvula na tubulação que alimenta o forno. Acompanhamento da corrosão no forno, utilizando-se cupons. Instalar medidores de vazão na entrada e na saída do forno para garantir regime contínuo.	D	4	Alto
2	Vazão	Menos	Obstrução parcial do filtro FL-1111	Pouca quantidade de enxofre alimentando o forno. Perda da proporção estequiométrica, produto fora de especificação (muito diluído).	Granulometria do enxofre sólido já é previamente conhecida. Filtro passa por manutenção preventiva	Instalar medidor de vazão na saída de FL-1111. Instalar medidor de nível no tanque TQ-1111, para verificar se há líquido retido junto à massa sólida.	C	1	Baixo
3	Vazão	Mais	Diminuição do tempo de residência no TQ 1114. Adição excessivamente alta de matéria prima (enxofre sólido) no tanque de fusão, possivelmente por falha humana.	Aumento da carga térmica no forno por excesso de enxofre. Perda de estequiometria. Pouco ar para dissipar o calor do forno. Perigo de superaquecimento do canhão e possível explosão	Treinamento de operadores.	Instalação de válvula na alimentação para o forno, de modo a permitir a passagem do enxofre só parcialmente caso a a vazão deste fique alta demais.	B	5	Alto
4	Temp.	Menos	Perda ou danificação severa da serpentina de aquecimento do tanque TQ-1114	Se a temperatura ficar abaixo de 120oC, haverá formação de enxofre sólido, que será carregado para dentro do forno. Mesmas consequências do cenário 1	No momento não há barreiras. Gap do processo.	Instalar de serpentina redundante e de medidor de temperatura dentro do TQ-1114. Implementar fechamento automático de válvula de alimentação do forno caso a temperatura seja muito baixa.	D	4	Alto

5	Temp.	Mais	Tanque de fusão: Dimensionamento incorreto da serpentina de aquecimento, causando aquecimento do enxofre acima de 157oC.	Aumento expressivo da viscosidade do material fundido. Aderência do enxofre na superfície de aquecimento, reduzindo a transferência de calor e diminuindo muito a eficiência do processo. É um efeito muito conhecido nessa indústria, causando perda das serpentinas e perda de produto por causa da fusão incompleta.	Relação entre temperatura e viscosidade do enxofre é muito conhecida na literatura e na indústria, facilitando o dimensionamento da superfície de troca térmica de modo a se operar numa faixa de viscosidade mínima (149 - 157 graus Celsius).	Existência de um sistema de agitação mecânica para garantir uniformidade na transferência de calor. NÃO usar ar como meio de agitação para não gerar incêndio do enxofre.	D	2	Médio
---	-------	------	--	---	---	---	---	---	-------

Nó 2A: Saída do forno

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
6	Temp.	Menos	Possível excesso de ar dentro do forno, dissipando o calor que sai do canhão. Outra causa seria pouco combustível para a chama.	Perda de cinética da síntese de SO <sub>2</sub> . Formação de SO <sub>3</sub> , catalisando a oxidação de SO <sub>2</sub> na presença de óxido de ferro. Reação de SO <sub>3</sub> com traços de vapores d'água, formando ácido. Efeito corrosivo severo. Se a temperatura cair abaixo do ponto de orvalho dos gases, o dano ao forno é ainda mais rápido e mais grave.	Materiais refratários do forno garantem bom gradiente de temperatura. Troca preventiva dos orifícios.	Minimizar tempo de residência dentro do forno, ou seja, construir a tubulação de saída com a maior dimensão possível. Instalar de medidor de vazão na saída. Ter controle sobre a vazão de combustível que abastece a chama (P&ID).	C	3	Médio
7	Vazão	Menos	Obstrução parcial da alimentação de ar (ex: cinzas). Furos na tubulação de ar que vem da torre de secagem, com perda para atmosfera.	Baixíssima velocidade de reação. Produto fora da especificação. Se a vazão for baixa demais, a produção para. Como existe pouco oxigênio no interior do forno, a temperatura aumenta.	O forno do processo é atomizado, favorecendo a suspensão do enxofre e maximizando a mistura com o ar.	Implementar redundância na alimentação de ar. Instalar bomba de alimentação de ar, para evitar perda de carga e garantir processo contínuo. Instalar medidor de vazão de ar.	C	1	Baixo
8	Vazão	Mais	Vazão de entrada no forno alta demais (para ambos os reagentes). Combustão incompleta do enxofre.	Grande quantidade de enxofre sublimado na massa de SO <sub>2</sub> . Vai produzir ácido sulfúrico diluído, devido à pouca síntese de SO <sub>2</sub> . Enxofre gasoso pode obstruir sítios do catalisador. Possível inutilização das telas de óxido de vanádio (alto custo).	No momento, não há barreiras para este cenário.	Realizar amostragem periódica da corrente de saída do forno para determinar o teor de enxofre gasoso.	C	2	Médio

9	Temp.	Mais	Excesso de combustível na chama ou baixa vazão de ar no abastecimento do forno.	O trocador P-1111 não conseguirá resfriar a corrente de saída do forno até a temperatura adequada para abastecer o P-1122. Portanto, a saída do P-1122 entrará no conversor com temperatura alta o suficiente para sinterizar o catalisador, ocasionando perda do 1o leito e diminuindo a eficiência de todos os leitos seguintes. Isso gera perda total do conversor.	O forno do processo é atomizado, favorecendo a suspensão do enxofre e maximizando a mistura com o ar. Materiais refratários do forno garantem bom gradiente de temperatura. Troca preventiva dos orifícios.	Estudar possibilidade de se acoplar as vazões de ambos os reagentes (enxofre líquido e ar) e de combustível em um mesmo controlador P&ID, definindo concentrações set-point.	B	4	Médio
---	-------	------	---	--	---	--	---	---	-------

**Nó 2B: Saída do trocador de calor P-1111**

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	Freq	Sev	Risco
10	Temp.	Mais	Problemas no dimensionamento do trocador P-1111 (erro de projeto). O trocador P-1111 recebe uma corrente mais quente do que o normal vinda do forno (razões estão no cenário 8).	O trocador P-1122 recebe uma corrente mais quente do que o padrão. Portanto, seu efluente sai a temperatura mais quente do que a ideal e entra no conversor com risco de sinterizar o catalisador ou, no mínimo, prejudicar o equilíbrio da reação. Se o catalisador sinterizar, haveria perda do conversor catalítico, já que o primeiro leito será desintegrado e afetará os outros três.	No momento, não há barreiras para esse cenário.	Instalar medidor de temperatura na corrente que liga a caldeira V-1121 a P-1111. Considerar acoplar um pequeno resfriador na corrente onde está situado o ponto 2B. Assim, garantiria que a corrente estivesse na temperatura de projeto antes de abastecer P-1122, restaurando todas as temperaturas corretamente antes de chegar no conversor.	C	4	Médio
11	Temp.	Menos	Saída do forno mais fria do que o desejado (ver cenário 5).	O trocador P-1122 recebe uma corrente mais fria do que o padrão. Portanto, seu efluente sai a temperatura mais fria do que a desejada e entra no conversor também em temperatura mais fria. A princípio, apenas prejudicaria a cinética de reação e formaria um produto diluído, sem risco para a segurança. Se a temperatura for muito baixa, nenhum produto será formado. Não há risco de perder ou	Análise de qualidade do ácido final denunciaria grande diluição. Além disso, existe a possibilidade de "bypassar" parcialmente a alimentação do trocador P-1111, resultando numa alimentação mais quente para o P-1122, que é o mais crítico para posteriormente garantir a eficiência da conversão.	Instalar um controlador PID na saída do forno que analise continuamente a necessidade de se usar o bypass parcial ou não. Ligar o bypass se a temperatura for baixa e desligar se a temperatura for alta demais.	C	1	Baixo

				danificar qualquer equipamento.					
12	Comp.	Outro	Arraste de cinzas vindas do forno. Acúmulo de impurezas dentro do trocador P-1111. Desgaste físico de P-1111.	Arraste de impurezas para o trocador P-1122, que é mais crítico. Diminuição da troca térmica, levando P-1122 rapidamente a alimentar o conversor com temperatura mais quente do que a ótima. Se o arraste persistir, impurezas diminuirão ainda mais a troca de calor, gerando correntes mais quentes antes de alimentar o trocador ou, pior, arrastando impurezas para o seu interior, gerando perda total.	Para prevenir entrada de cinzas no forno, os sistemas de filtração e sedimentação encontram-se acoplados. No entanto, uma vez produzidas as cinzas, não há mecanismos que impeçam o seu arraste.	Instalar medidores de vazão na entrada e na saída do forno para garantir regime contínuo. Estimar menor tempo de residência possível, sem prejudicar a qualidade da combustão (maximizar a chance de combustão completa). Instalar filtro na saída do forno, pouco antes do bypass.	D	2	Médio
13	Vazão	Nulo	Obstrução completa da alimentação de P-1111. Possivelmente devido a furo ou rompimento da tubulação de entrada desse trocador.	Parada completa de produção, sem perda de equipamento. Se for realmente um rompimento na tubulação, há grande risco de intoxicar o trabalhador devido aos altos de SO <sub>2</sub> (e traços de SO <sub>3</sub> e de hidrocarbonetos voláteis) liberados. Sintomas: vômito, dificuldade de respirar, dispneia, cianose, tosse, dores abdominais e náuseas. Componentes não são inflamáveis. Risco de fatalidades.	Manutenção preventiva da entrada e saída do forno.	Usar cupons de corrosão pouco antes do bypass, para medição periódica. Avaliar o uso de materiais mais nobres em toda a tubulação de saída do forno até o abastecimento dos trocadores P-1111 e P-1122. Avaliar necessidade de se usar proteção catódica nesses trechos. Instalar medidor de vazão no ponto 2B e acoplar a alarme sonoro, a ser ativado em caso de valores próximos de zero. Aplicar ventilação exaustora e constante no local.	D	2	Alto

Nó 3A: Saída de vapor do trocador P-1112

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
14	Temp.	Menos	A corrente de gás que sai do 1o leito está mais fria do que o normal, possivelmente devido a: Abastecimento do conversor a uma temperatura menor do que 430oC, obstrução de sítios catalíticos devido a impurezas ou mesmo o rompimento parcial do leito. Portanto, quando essa corrente chega ao P-1112, não tem tanto calor para trocar com o vapor que sai da caldeira V-1121. O ideal seria que o vapor se aquecesse ao retirar o grande calor gerado no 1o leito, mas como o 1o leito está "frio", o vapor praticamente não aumenta de temperatura.	Corrente de gás chega fria ao 2o leito, sem causar prejuízos à reação (supondo que o 2o leito esteja íntegro). No entanto, o vapor que sai do trocador P-1112 vai prejudicar todo o balanço energético da caldeira V-1121, fornecendo pouco calor a esta. Portanto, em última instância vai afetar os trocadores que resfriariam os gases saídos do forno (P-1111 e P-1122). Os gases podem chegar ao conversor com temperaturas altíssimas (ordem de 800o C ou mais), ameaçando a integridade das tubulações no caminho e ocasionando vazamento. Risco ao trabalhador. Alta emissão de SO <sub>2</sub> , mas com baixo dano ao meio ambiente porque se dispersa rapidamente.	No momento, não há barreiras para esse cenário.	Suprir a caldeira com uma fonte externa de calor, para garantir resfriamento contínuo das correntes de gases que abastecem P-1111 e P-1122. Instalar medidor de temperatura na saída do 1o leito.	D	3	Médio

15	Vazão	Mais	Alta vazão de água desmineralizada fornecida externamente ao processo, aumentando a alimentação de água no P-1113. Portanto, há alta vazão de vapores produzidos pela caldeira V-1121.	Resfriamento excessivo da corrente que sai do P-1112 e posteriormente chega no 2o leito. Cinética da reação no 2o leito fica desfavorecida. Forma-se ácido diluído. Isso não é risco de segurança. <u>No entanto, existe risco para a caldeira</u> , pois a alta pressão pode gerar explosão com onda de choque, gerando múltiplas fatalidades.	Válvula de alívio de pressão. Protocolo de segurança fornecido pelo fabricante. Treinamento de operadores. Atendimento à NR-13.	Instalar pelo menos 2 redundâncias de válvula de alívio. Além disso, realizar: 1) inspeção dos cruzamentos de solda da fornalha; 2) Exame visual nos espelhos frontal e traseiro da caldeira. 3) Verificação a fiação elétrica adjacente; 4) Instalação de medidor de vazão na saída da caldeira. 5) Instalação de manômetros, pressostatos, controladores de nível, indicadores de temperatura de gases da "chaminé", de acordo com o tamanho da caldeira. 6) Verificar periodicamente a qualidade da água que abastece a caldeira.	C	4	Médio
16	Vazão	Menos	Obstrução do fluxo de vapor dentro do trocador P-1112, devido a depósitos de impurezas ou desgaste corrosivo severo.	A corrente de gás sai do 1o leito e retorna para o 2o com a mesma temperatura, a qual é muito elevada. Na melhor das hipóteses, será atingido equilíbrio químico e a conversão irá parar. Na pior, a temperatura alta irá sinterizar o catalisador, destruindo o 2o leito e todos os leitos subsequentes, gerando perda dos leitos e parada..	No momento, não há barreiras para esse cenário, exceto a inspeção visual do trocador de calor.	Implementar sondas de inspeção no trocador de calor P-1112. Instalar medidor de temperatura na linha de alimentação do 2o leito, acoplado a um controlador e uma válvula que interrompa o fluxo caso a temperatura esteja baixa demais, parando a planta para manter a integridade do conversor.	D	3	Médio

Nó 3B: Alimentação no topo do conversor

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
17	Temp.	Mais	Problemas em P-1122, devido à corrosão interna ou arraste de impurezas vindas desde o forno, levando à diminuição da área de troca térmica e impedindo o resfriamento correto da corrente de alimentação.	Possibilidade de sinterizar o catalisador em todos os 4 leitos, parando a produção e apresentando custo altíssimo para repor. Perda de produto.	No momento, não há barreiras para esse cenário, exceto a inspeção visual do trocador de calor.	Instalação de filtro antes da alimentação do conversor. E executar as recomendações do cenário 15.	C	2	Médio
18	Temp.	Menos	Resfriamento excessivo da corrente gasosa que entra no trocador P-1122, possivelmente por causa de uma baixa vazão desse gás vindo do forno.	Desfavorece cinética da reação de síntese de trióxido de enxofre. Produto fora da especificação (muito diluído). O único risco é para a reputação da empresa para com seus clientes, caso o produto seja vendido sem resolver o problema.	Caminho de bypass parcial logo após a saída do forno, como forma de aumentar a vazão caso necessário.	Instalação de medidor de temperatura pouco antes da alimentação do conversor, acoplado ao bypass.	B	2	Baixo
19	Vazão	Menos	Possível furo na tubulação que alimenta o topo do conversor.	Desfavorece cinética da reação. Possível intoxicação de trabalhadores, mas é improvável pois o topo do conversor é pouco acessível.	Revestimento interno das tubulações impede ataque de SO <sub>x</sub> .	Criar plano especial de mitigação de corrosões para todas as tubulações de entrada e saída do conversor.	C	2	Médio

Nó 3C: Saída do terceiro leito, para resfriamento

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
20	Temp.	Mais	Vazão muito alta na alimentação do conversor, aumentando conversão e pressão interna dos gases. Outra causa provável é a falha do sistema de refrigeração após a passagem pelo primeiro leito (nó 3A)	Superaquecimento dos gases, mas sem explosão do conversor. Gera efeito corrosivo nas paredes internas. Se o conversor ou a tubulação adjacente apresentar furo, grande quantidade de SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> vazará devido a alta pressão interna, apresentando risco de saúde para o trabalhador.	Manutenção preventiva na tubulação e conversor. O superaquecedor é capaz de absorver o excesso de calor a qualquer temperatura, prevenindo que pressão suba demais.	Instalar cupons de corrosão na parede do conversor, próximo à saída do terceiro leito, evitando-se perda de integridade estrutural e formação de furos.	C	3	Médio
21	Comp	Outro	Desprendimento de parte do leito catalítico (próprio catalisador ou seu suporte), causando arraste de partículas sólidas para a tubulação de saída.	Possível entupimento do trocador P-1122, impedindo a refrigeração da corrente gasosa de SO <sub>2</sub> , que posteriormente abastece o conversor. Vai obstruir alguns poros do catalisador no primeiro leito, diminuindo o rendimento da conversão em SO <sub>3</sub> .	O resfriamento entre um leito e outro evita que a corrente gasosa sinterize o catalisador e causa desprendimento do mesmo.	Não são necessárias recomendações para este cenário específico, bastando que a entrada do conversor e os refrigeramentos dos leitos 1 e 2 estejam com o controle adequado, conforme já indicado em outros cenários.	B	2	Baixo

Nó 3D: Alimentação entre o segundo e terceiro leito, com gás pobre em SO<sub>3</sub> a 430o C

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
22	Temp.	Menos	Resfriamento excessivo da corrente que alimenta o conversor, causado por um aumento de temperatura do gás que vem do P-1114. Este aumento estaria ligado a um erro do balanço energético da torre de absorção intermediária. Ou então ao desgaste interno do P-1114.	A cinética da conversão será desfavorecida, produzindo, ao final, um ácido diluído fora da especificação. Sem risco de segurança.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Utilizar sistema de varetamento automático (ou qualquer outro método semelhante de limpeza) para promover a manutenção corretiva do P-1114.	C	1	Baixo

23	Temp.	Mais	Resfriamento ineficiente da corrente que alimenta o conversor, causado por uma baixa vazão do gás proveniente do trocador P-1114.	Corrente chegará ao terceiro leito com cinética favorecida, mas se a temperatura for excessivamente alta, irá atingir o equilíbrio químico, parando a reação, ou até sinterizar o catalisador, causando perda do leito.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar medidor de vazão na corrente de entrada que vem do trocador P-1114. Instalar válvula falha fechada tubulação que sai de P-1115 e entra no conversor. Acoplar medidor e válvula ao mesmo controlador PID, evitando assim que o conversor seja abastecido com uma temperatura alta maior do que 430o C.	C	3	Médio
24	Vazão	Menos	Furo em pelo menos 1 tubulação de entrada do trocador P-1115, ocasionado por corrosão localizada ou má vedação nas juntas.	Riscos à saúde, devido à grande concentração de SO2 e SO3. Alta vazão de escape devido à pressão interna de cerca de 5 atm.	Inspeção visual das tubulações.	Instalar medidores de pressão no início e no final das tubulações que alimentam o P-1115, de modo a comparar continuamente os valores. São forem muito diferentes, é porque há um furo no meio do caminho.	C	3	Médio
25	Comp	Outro	Arraste de partículas sólidas vindas do conversor, que se acumulam dentro do trocador P-1115.	Diminuição da área de troca térmica, causando resfriamento ineficiente entre o 2o e o 3o leito. No entanto, não há risco de sinterizar o catalisador, apenas de obstruir seus poros, o que é improvável porque precisaria de um arraste muito grande.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Idem cenário 22.	B	2	Baixo

Nó 4A: Transferência de gases sulfurados não absorvidos para a chaminé.

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
26	Conc. De SO2	Mais	Conversão ineficiente, com formação de ácido diluído (abaixo de 98%), possivelmente devido a: Temperaturas de alimentação do conversor muito baixas causando cinética muito lenta; ou Temperaturas de alimentação altas sinterizando o catalisador.	Vai ultrapassar limites impostos pela legislação ambiental, gerando multas e prejudicando a imagem da empresa. Risco de formação de chuva ácida, gerando danos severos à vegetação e ao solo, mesmo em regiões distantes da fábrica.	Previsto em correlações empíricas para cálculo de altura de chaminé.	Não são necessárias recomendações para este cenário específico, bastando que a entrada do conversor e os refrigeramentos de todos os leitos estejam com o controle adequado, conforme já indicado em outros cenários. A única recomendação seria usar a correlação que prevê maior flutuação da concentração da corrente.	D	2	Médio

27	Temp.	Mais	Problemas no trocador P-1123, onde o gás que sai do conversor não é resfriado até a temperatura correta. Gás entra no absorvedor final a uma temperatura alta, diminuindo a eficiência de absorção.	Produção de ácido diluído. Altas concentrações de SO <sub>3</sub> na corrente que chega à chaminé, gerando chuva ácida, mesmo com pouquíssima emissão de SO <sub>2</sub> . Ainda haverá multa, pois o IBAMA enquadra SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> na mesma categoria.	Previsto em correlações empíricas para cálculo de altura de chaminé.	Idem cenário acima.	D	2	Médio
28	Comp.	Outro	Arraste de partículas sólidas vindas do conversor, que se deslocam junto com os gases sulfurados. Tais partículas prejudicaram o rendimento da conversão, prejudicando também a absorção final e produzindo uma corrente de topo rica em SO <sub>2</sub> .	Vai ultrapassar limites impostos pela legislação ambiental, gerando multas, mas é um cenário improvável pois exige um arraste que persista ao longo de saída do conversor, passe pela torre de absorção final, pela tubulação que alimenta a chaminé e finalmente vença a altura da própria chaminé. Uma quantidade tão grande de impurezas só seria arrastada se um dos leitos estivesse severamente danificado, o que é uma consequência já coberta em outros cenários.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar filtro ou precipitador eletrostático para remover materiais sólidos antes da chegada à chaminé.	B	2	Baixo

Nó 4B: Saída de topo da absorção intermediária (gás pobre em SO<sub>3</sub>)

Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco	
29	Temp.	Mais	Absorção ineficiente do SO <sub>3</sub> . A alta temperatura causa alta pressão de vapor do ácido sulfúrico, logo a quantidade de ácido vaporizado no gás também é elevada, impedindo que moléculas de SO <sub>3</sub> sejam absorvidas.	Formação de ácidos diluídos, provocando formação de gotículas de ácido sulfúrico. Estas são arrastadas pela massa gasosa e atuam como núcleo de condensação de vapores de ácido. Uma vez em contato com a tubulação, geram grave ação corrosiva. Perda de equipamentos, parada da operação, riscos de vazamentos com perigo à saúde.	Filtros no topo das torres de absorção intermediária e final, para retenção de gotículas de ácido.	Aquecimento a tubulação pouco antes de alimentar o trocador P-1114, evitando-se condensação de vapores de ácido, que causariam corrosão neste equipamento.	C	4	Alto

30	Temp.	Menos	Absorção eficiente do SO <sub>3</sub> , exceto em temperatura menores do que 180oC (valor empírico), para as quais não há nenhuma absorção.	Supondo temperatura acima de 180oC, irá formar corrente com boa composição (pobre em SO <sub>3</sub> ). No entanto, o fato de a temperatura estar mais baixa do que o previsto em projeto irá afetar o balanço energético do trocador P-1114, que por sua vez vai prejudicar o balanço do P-1115, alimentando o conversor com uma temperatura menor do que a ideal, desfavorecendo cinética de conversão. Tais efeitos são prováveis, mas têm Sev muito pequena e não afetariam a qualidade do produto final de forma significativa.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Não são necessárias recomendações para este cenário, já que o risco é muito baixo e inerente à operação.	B	1	Baixo
31	Vazão	Menos	Distribuição ineficiente do fluxo de ácido sobre o recheio da torre, possivelmente devido a problema de dimensionamento da mesma.	A corrente de saída da torre de absorção continua rica em SO <sub>3</sub> , passando pelos trocadores P-1114 e P-1115 e retornando ao conversor com composição inadequada. Vai favorecer o equilíbrio, o que pode significar "parada" total da conversão. Perda de produto.	Correlações empíricas para a torre de recheio, que permitem calcular diâmetro, altura e perda de carga. Recheios mais comuns são cerâmicas e anéis bipartidos.	Instalar medidor de vazão na saída da torre de absorção intermediária.	B	1	Baixo

Nó 4C: Alimentação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no absorvedor final

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
32	Conc.	Mais	Pouca água de processo alimentando o tanque T-1132.	O ácido que chega para a absorção final apresenta pouca água de diluição, o que dificulta o contato com o SO <sub>3</sub> vindo o último leito do conversor. A absorção se torna ineficiente, e a planta como um todo vai formar um produto diluído.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar medidor de vazão na tubulação que alimenta o tanque TQ-1132 com água de fonte externa.	C	1	Baixo
33	Conc.	Menos	Muita água de processo alimentando o tanque T-1132.	Idem cenário 28(Formação de ácido diluído)	Filtros no topo das torres de absorção intermediária e final, para retenção de gotículas de ácido.	Instalar válvula na tubulação que alimenta o tanque TQ-1132 com água de fonte externa, acoplada ao medidor recomendado no cenário acima.	C	1	Baixo

34	Vazão	Mais	Alto nível de líquido no tanque T-1132, devido a alta vazão de entrada de qualquer um de seus componentes.	Redução do tempo de residência do ácido dentro da torre de absorção final, dificultando o contato da água de diluição com as moléculas de SO3 que passam em contracorrente. A absorção se torna ineficiente, e a planta como um todo vai formar um produto diluído. O único risco operacional é para a reputação da empresa, mas é improvável.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar medidor de vazão na alimentação de ácido da torre e instalar uma válvula na saída de topo, ambas conectadas a um controlador PID. Para valores de vazão acima do set point, a válvula de topo deve fechar parcialmente, forçando um maior tempo de residência na torre para tentar melhorar a absorção.	B	2	Baixo
35	Comp.	Outro	Tratamento inadequado da água de processo, arrastando sólidos para dentro do tanque T-1132.	Entrada de ácido contaminado dentro da torre de absorção. Além de gerar absorção ineficiente, pode causar desgaste mecânico para o recheio e para as paredes internas da torre, podendo causar efeitos de abrasão severos e perda da torre. Não há risco de explosão.	O tanque de TQ-1132 é dimensionado para apresentar alto tempo de residência, possibilitando decantação de sólidos mais pesados. Apenas partículas menores ficam em suspensão, o que já diminui muito o risco de impacto mecânico dentro da torre.	Revisar o protocolo de tratamento da água, observando se a composição final atende esta planta. Definir padrão mínimo de qualidade.	C	4	Médio

Nó 4D: Água de resfriamento saindo do trocador P-1132

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
36	Vazão	Menos	Baixa vazão da água "quente" saindo do trocador P-1133 ou obstrução mecânica nos interior do trocador P-1132.	Resfriamento ineficiente do ácido no interior do trocador P-1132, com armazenamento a alta temperatura no tanque T-1131. (Há possibilidade de se causar corrosão severa no tanque). Posteriormente, o ácido irá alimentar a torre de absorção intermediária com temperatura superior à de projeto, produzindo uma pressão de vapor muito alta que irá prejudicar a absorção de SO3. Formará produto diluído e alta temperatura, com ação corrosiva nas tubulações.	Manutenção preventiva do tanque T-1132 e do trocador P-1132, capaz de detectar pontos de corrosão localizada. Agitadores mecânicos do tanque estão muito próximos dos pontos de alimentação com ácido, agindo continuamente para minimizar o ataque da substância contra as paredes do tanque.	Elaborar plano anti-corrosão para as tubulações de entrada e saída do tanque TQ-1132. Instalar medidor de temperatura e vazão na entrada de água no mesmo.	B	3	Baixo
37	Conc.	Outro	Desgaste interno do trocador P-1132 devido a corrosão ou depósito de partículas sólidas.	Aumento da temperatura do trocador P-1132. Contaminação da água de resfriamento, necessitando tratá-la caso se deseje fazer reuso.	Manutenção preventiva do trocador de acordo com o recomendado pelo fabricante (possivelmente é varetagem automática).	Não é necessária recomendação para este cenário.	B	3	Baixo

Nó 5A: Alimentação dos trocadores P-1131 e P-1133 com água de resfriamento

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
38	Vazão	Nula	Furo na tubulação, causando vazamento ou obstrução completa da passagem de água de resfriamento pela tubulação. Perda de carga excessiva até chegar aos trocadores P-1131 e P-1133.	O trocador P-1133 perderá a função, fazendo com o que o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% entre na torre de secagem com temperatura mais alta do que o normal. Sabe-se que acima de 60°C, a pressão de vapor da umidade do ar e do ácido concentrado (agente de secagem) ficam muito elevadas, praticamente anulando a transferência de massa entre os dois componentes. Portanto, o ar vai sair pelo topo carregando umidade para o forno. Haverá formação de ácidos sulfurosos ou sulfúrico, mediante reação do SO <sub>2</sub> e do SO <sub>3</sub> com a umidade do ar. O forno não será capaz de suportar a agressividade química desses produtos, havendo grave corrosão. Além disso, haverá muita pressão interna, com risco de explosão e ondas de choque.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar filtro de retenção de umidade na tubulação de entrada de ar no forno. Não vai impedir o problema, mas vai atuar sobre a Sev. Fazer monitoramento especial para o trocador P-1133, com termopar na alimentação da torre de secagem e medição da vazão de água que entra neste trocador, garantindo boa performance. Instalar cupons de corrosão na linha de abastecimento de água do trocador P-1133, prevenindo vazamentos.	B	5	Alto

Nó 5B: Alimentação do trocador P-1113 com água

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
39	Vazão	Menos	Entupimento, cavitação ou obstrução parcial na bomba. Excessiva perda de carga antes da alimentação da bomba, gerando pressão absoluta menor do que a pressão de vapor do líquido.	Aumento da pressão interna da bomba por causa do vapor formado. Vibração indesejada. Potencializa a corrosão.	Dimensionamento da tubulação de sucção. Filtro de sucção. Procedimento de start a frio, providenciado pelo fabricante.	Verificar: Qualidade do Óleo hidráulico (possivelmente com viscosidade alta demais); Número de RPM recomendado pelo fabricante da bomba. Procedimentos incorretos na partida a frio; Impedir conexão de entrada da bomba muito alta em relação ao nível de óleo no reservatório, já que isso gera muita perda de carga antes da alimentação com água. Se possível, implementar uma bomba redundante.	B	2	Baixo
40	Temp.	Mais	Problemas no balanço térmico da caldeira V-1123, com a formação excessiva de vapor e superaquecimento do líquido que abastece a bomba.	Troca térmica no P-1113 se torna ineficiente, falhando em resfriar a corrente gasosa que vem do P-1114. Tal corrente já representa uma conversão de 92,5% em SO <sub>3</sub> . Uma vez que ela alimenta a absorção intermediária, sua alta temperatura pode produzir excessiva pressão de vapor, prejudicando muito a absorção. Além disso, a água aquecida que sai do trocador P-1113 deveria abastecer o P-1123, resfriando o gás que sai do último leito do conversor. Vai alimentar a absorção final a uma temperatura maior do que o esperado, causando o mesmo problema já explicado. Em última análise, isso significa perda de produto na chaminé, o que pode gerar emissões de SO <sub>x</sub> acima do teto da legislação.	O fluxo de massa da caldeira é estimado por métodos indiretos, onde o sistema eletrônico de controle consegue estimar: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Calor efetivo gasto para a geração de vapor (kW);</li> <li>- Calor perdido nos gases de escape (kW);</li> <li>- Calor perdido devido à combustão química incompleta (kW);</li> <li>- Calor perdido devido à combustão mecânica incompleta (kW);</li> <li>- Calor perdido devido ao arrefecimento externo da caldeira (kW);</li> <li>- Calor perdido com a escória (kW);</li> <li>- Calor do combustível previamente aquecido (entrada) ou p/ aquecer o combustível (kW);</li> <li>- Calor do ar previamente aquecido (entrada) ou para pré-aquecer o ar (kW);</li> </ul>	Instalar medidor de temperatura antes da alimentação da bomba. Instalar redundância no medidor de nível de líquido. Avaliar possibilidade para se instalar um tanque reservatório de água fria, a ser usado para alimentar a linha de saída da caldeira, caso a temperatura do líquido que sai da caldeira esteja alta demais.	C	3	Médio

41	Pressão	Mais	Obstrução da saída de vapor da caldeira.	Sobrepresão interna, mesmo com a válvula de pressão aberta. Risco de superaquecimento. Diminuição da resistência do aço, principalmente se as juntas não estiverem soldadas corretamente. Risco de explosão.	Válvula de alívio de pressão. Protocolo de segurança fornecido pelo fabricante. Treinamento de operadores. Atendimento à NR-13.	Instalar redundância da válvula de alívio. Evitar fontes de ignição próximas a caldeira, que possam potencializar um risco de BLEVE.	B	4	Médio
42	Cont.	Outros	Alimentação da caldeira com água mineralizada (fonte externa ao processo). Problemas com o tratamento da água (externo ao fluxograma), tipicamente nas etapas de troca iônica e de osmose reversa.	Formação de incrustações nos tubos da caldeira. O oxigênio não foi removido da água de alimentação. Este, em contato com superfícies metálicas, nas condições de operação, provoca corrosão por reagir com a camada de passivação de óxido de ferro transformando-a em hematita – gera corrosão generalizada. A corrosão pode ocorrer também por pitting, na presença de íons como cloretos, por exemplo, ou corrosão pontual através da oxidação do ferro metálico. Por consequência, há diminuição da eficiência de aquecimento da água, com a necessidade de mais combustível (óleo diesel), aumentando-se os custos de operação. Se o problema persistir, será necessário parada não programada, parando a planta por vários dias.	Tratamento interno da caldeira, para prevenção e condicionamento de impurezas (Dureza, formação de lamas, presença de oxigênio dissolvido e formação de espuma) que resultam de reações nas tubagens, ou dentro da caldeira propriamente dita.	Executar opções de tratamento interno da caldeira, como: 1) Mistura da água condensada com a água de alimentação, de modo a diminuir a dureza total. 2) Uso de agente condicionantes para manter os sais em suspensão e evitar incrustações. 3) Eliminar o oxigênio dissolvido na água, com o uso de sequestrantes como o 4) Promover suficiente alcalinidade para evitar corrosão.	B	3	Baixo

Nó 6A: Alimentação da torre de secagem com ar filtrado

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
43	Cont.	Outros	Rompimento da tela do filtro de ar.	Entrada de material particulado no secador. Como o ar borbulha em contracorrente com ácido sulfúrico concentrado através do recheio da torre, a presença de partículas sólidas vai contaminar o ácido e diminuir muito a eficiência do processo de secagem. Isso vai fazer com o vapor d'água seja arrastado para o forno, onde formarão ácido sulfúrico ao entrar contanto com os gases de combustão, causando corrosão severa e perda do forno.	Filtro no topo da torre de secagem. O filtro de ar é de fácil inspeção visual e manutenção.	Amostragens periódicas das correntes imediatamente após o filtro de ar atmosférico e o filtro no topo da torre de secagem, para análise detalhada da composição em laboratório. Os resultados precisam ser considerados no plano de manutenção destes 2 equipamentos.	B	4	Médio

44	Pressão	Mais	Problemas de calibração da válvula de segurança do compressor. Falha humana. Pressostato desregulado. Acúmulo de impurezas no reservatório de ar comprimido.	Sobrepresão interna. Válvulas, mangueira, conexões e abraçadeiras podem se soltar (devido a falhas da instalação). Caso uma mangueira se desconecte, por exemplo, poderá fazer movimento de chicote que ao atingir uma pessoa pode causar graves ferimentos. A sobrepresão também pode gerar o aquecimento de partes externas do compressor, como a serpentina, podendo gerar queimaduras graves.	Pressão máxima de operação está indicada na plaqueta do compressor. Existe um protetor de sobrecarga que desliga a alimentação do equipamento antes que sejam atingidos valores de vazão que causam deterioração do motor.	Garantir que o compressor esteja muito distante de fontes de ignição. Fazer treinamento de funcionários para a correta calibração das válvulas e a inspeção visual de válvulas, mangueira, conexões e abraçadeiras. Uso de EPI adequado para evitar queimaduras que podem ocorrer ao se tocar o compressor com sobrepresão.	B	2	Baixo
----	---------	------	--	---	--	---	---	---	-------

Nó 6B: Alimentação do forno com ar seco e filtrado

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
45	Cont.	Outros	Arraste de material particulado, através do secador, devido a falha na filtração do ar atmosférico.	Arraste de materia particulado para o forno. Neste ocorre aumento da carga térmica porque é formada uma suspensão de sólidos , prejudicando o fluxo regular dos gases de combustão e diminuindo a síntese de SO2. Necessidade de se aumentar a chama. Possível dano estrutural devido ao excesso de temperatura e à abrasão devido ao contato dos sólidos com as paredes, mas esses processos são lentos.	Redundância de filtro: Um antes do compressor (FL-1112) e outro no topo da torre de secagem. Plano de manutenção bem definido pelo fabricante. Fácil substituição e limpeza dos filtros.	Instalar filtro adicional após a saída da torre de secagem, mas isso é dispensável já que este cenário pode ser facilmente corrigido com a manutenção adequada. O que se pode fazer é avaliar a vazão de saída do forno, para se verificar se o tempo de residência está aumentando, informando o time de manutenção para verificar o estado dos filtros.	C	1	Baixo
46	Vazão	Menos	Entupimento do recheio, problemas de solda ou furo da tubulação de saída	Perda da estequiometria do forno. Excesso de enxofre e pouco ar. Além de diminuir o rendimento da reação. Pouco oxigênio para dispersar o calor do forno. Risco de perda estrutural e emissão de vapores tóxicos. Possível explosão.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar um compressor após a saída da torre de secagem, de modo a evitar perda de carga até se chegar no forno e garantir continuidade do processo. Além disso, deve existir um sistema de controle PID com PSVs, onde a vazão de ar está acoplada à vazão de enxofre líquido, para garantir a estequiometria de síntese de SO2.	C	5	Alto

47	Vazão	Mais	Grande vazão de ar na entrada da torre de secagem e/ou distribuição ruim do fluxo do ácido que circula em contracorrente com o ar.	Perda de eficiência da secagem, devido ao baixo tempo de residência na torre e/ou à presença de pouco ácido sulfúrico em regiões dentro do recheio. O ar entra úmido no forno e causa efeitos corrosivos graves, ocasionando a perda do equipamento.	Correlações empíricas conseguem prever, com boa precisão, o fluxo de massa através do recheio da torre. A vazão de entrada de ar é uma das variáveis destas correlações. Além disso, tal problema é bem conhecido pelos fabricantes, que indicam a frequência de manutenção do recheio de modo a evitar complicações na distribuição do ácido.	Instalar PSV na saída da torre, a ser parcialmente fechada caso o tempo de residência esteja muito baixo.	C	3	Médio
48	Temp.	Mais	Falha dos materiais da torre em dispersar o calor que vem da secagem (exotérmica por definição). Possivelmente existe obstrução na saída de ácido no fundo, acumulando-se calor.	O ar úmido vai gerar elevada pressão de vapor, diminuindo muito a eficiência da secagem. Portanto, irá carregar umidade para o forno, com efeito corrosivo nas paredes do mesmo.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar termopar na saída e entrada de ácido, observando o delta ( $T_{saída} > T_{entrada}$ ). Instalar PSV na saída de ácido do secador. Acoplar a um controlador que perceba perturbações nesse delta e, caso este esteja muito grande, atue sobre a PSV aumentando a vazão.	C	3	Médio

Nó 6C: Alimentação do tanque T-1132 com o ácido proveniente da torre de secagem

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
49	Vazão	Nula	Vazamento de ácido logo após a saída da torre de secagem, principalmente nas soldas e nas juntas da tubulação.	Não chega ácido diluído no tanque T-1132. A água de processo não terá vazão suficiente para diluir o líquido do tanque, fazendo com a concentração aumente progressivamente. Uma vez que o tanque T-1132 abastece a torre de absorção intermediária, esta receberá um líquido com pouquíssima água de absorção, ou seja, a torre não conseguirá reter o SO <sub>3</sub> vindo do conversor. Em última análise, vai prejudicar o rendimento até o último leito, fazendo com a planta produza um ácido diluído e não o ácido 98%.	As linhas que transportam ácido sulfúrico são em ferro fundido. Medição de espessura pontual e inspeção interna.	Estimar a vida residual da tubulação que transporta ácido sulfúrico. A vida residual (VR) é baseada em valores de taxas e/ou períodos entre falhas obtidos da literatura (típico), de cálculos com dados obtidos nos próprios equipamentos (calculada) ou de medições diretas das taxas (medido). Comparar com o cronograma de inspeções e fazer ajustes. Usar cupons de corrosão com a maior amostragem possível para monitorar a deterioração ao longo do tempo. Estimar a probabilidade de falhas usando a norma API 581-2008, que é específica para ácido sulfúrico.	B	1	Baixo

50	Vazão	Mais	Tempo de residência na secagem está muito baixo.	Potencializa efeitos corrosivos do ácido, devido à alta umidade que este carrega. Perda da tubulação e corrosão generalizada do tanque TQ-1132. Produção de produto fora da especificação.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar medidor de nível no tanque TQ-1132 e válvula na tubulação que sai do tanque e alimenta o trocador P-1131. Ambos devem estar acoplados a um controlador para que, ultrapassado determinado nível de ácido, aumente-se a vazão da linha de saída. Instalar cupons de corrosão no tanque TQ-1132.	B	2	Baixo
51	Temp.	Mais	Problemas no trocador P-1133, que abastece a torre de secagem com ácido muito quente.	Efeitos corrosivos muito graves, devido à alta temperatura do ácido quente e diluído que flui para o tanque T-1132. Abertura de rombos na tubulação, com consequente emissão de vapores tóxicos para o exterior. Risco de irritação grave do trato respiratório e queimaduras graves. Além disso, se o ácido chegar ao tanque T-1132, vai se condensar ao entrar em contato com suas paredes, formando névoas ácidas que causam perda total do equipamento.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar medidor de temperatura na alimentação da torre de secagem. Na saída de ácido da torre, instalar um resfriador (a ser usado com água externa) para diminuir a temperatura da corrente, tornando-a menos suscetível a perturbações. Temperaturas abaixo do projeto não apresentam qualquer risco à operação e integridade.	C	4	Médio

Nó 7A: Alimentação do tanque T-1132 com água de processo

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
52	Vazão	Menor	Problemas no fornecimento da fonte (externo ao processo) ou existência de furos na tubulação que abastece o tanque T-1132.	O tanque T-1132 fica sem diluente, portanto a concentração de ácido rapidamente atinge um máximo, prejudicando seriamente a eficiência da absorção intermediária. Produto fora de especificação.	Inspeção visual da tubulação.	Instalar medidor de vazão na tubulação de abastecimento com água de processo. Se possível, instalar um reservatório redundante, a ser acionado caso haja pouca vazão no primeiro.	B	1	Baixo
53	Vazão	Maior	Nível muito alto de água no reservatório (externo ao processo) que abastece o tanque T-1132.	Diluição excessiva do ácido que abastece a torre de absorção intermediária. A experiência das indústrias mostra que ácidos com concentração abaixo de 97% geram a formação de gotículas que atuam como núcleo de condensação e causam corrosão severa e rápida no interior da torre de secagem.	No momento, não há barreiras para este cenário.	Instalar válvula na linha onde está localizado o nó 7A.	C	3	Médio

54	Cont.	Outros	Água de processo contaminada com sólidos grosseiros ou muitos materiais em suspensão	Contaminação do tanque T-1132, com pelo menos 1 das 4 consequências: 1) Deposição de sólidos densos no fundo do tanque, aumentando a altura do ácido sulfúrico e gerando risco de transbordamento. 2) Efeitos de abrasão nas paredes do tanque devido à agitação mecânica do sistema. 3) Arraste de impurezas para a absorção intermediária, causando possíveis danos mecânicos e prejudicando a absorção em si. 4) Arraste de impurezas para o trocador P-1131, causando desgaste interno e produzindo ácido sulfúrico quente.	Tratamento prévio da água, feito pelo fornecedor.	Entrar em contato com o fornecedor e se informar em detalhes sobre as condições de tratamento da água de processo, uma vez que isso não está coberto pelo presente fluxograma. Instalar um filtro em cada uma das linhas de saída do tanque TQ-1132 para evitar arraste de partículas sólidas e minimizar paradas da planta.	B	2	Baixo
----	-------	--------	--	--	---	--	---	---	-------

Nó 7B: Corrente de produto final

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
55	Vazão	Menor	Obstrução dos tubos do trocador P-1131, devido a desgaste interno ou erros de manutenção. Outra causa possível é a presença de furo na tubulação de saída do trocador, com vazamento de ácido para fora do sistema.	Diminuição da taxa de produção. Necessidade de parada da planta para limpeza do trocador de calor. Se houver furo na tubulação, há risco de inalação de vapores tóxicos pelo trabalhador, além de possíveis queimaduras caso o ácido entre em contato direto com a pele.	Inspeção visual da tubulação. Medição da espessura pontual.	Fazer a redundância do trocador P-1131, a ser acionado com bypass, conectado também às linhas de água de resfriamento e à linha de H2SO4 98%.	D	3	Médio
56	Temp.	Maior	Baixa vazão da água de resfriamento (nó 5A), abastecendo o trocador P-1131 de forma ineficiente e mantendo o ácido a altas temperaturas.	Dificuldade de armazenagem do produto final devido a alta temperatura (aumenta poder corrosivo). Possível perda de produto por evaporação.	Tanque de armazenagem de H2SO4 é <i>blanketado</i> com N2 gasoso para prevenir vaporização indevida.	Instalar uma bomba na linha que alimenta o trocador P-1131 com a água de resfriamento, evitando-se perdas de cargas. Criar um bypass que aumente a vazão da corrente	B	1	Baixo
57	Cont.	Outro	Tratamento inadequado da água de resfriamento	Arraste de sólidos para o produto final, prejudicando sua qualidade.	Controle de qualidade final, por amostragem e análise de pureza em laboratório.	Instalar um filtro na linha final do processo, antes de se colocar o ácido produzido nos frascos.	B	1	Baixo

Nó 7C: Alimentação da absorção intermediária com o ácido vindo do tanque TQ-1132

	Par.	Desvio	Causas	Consequências	Barreiras preventivas ou mitigadoras	Recomendações	F	S	Risco
58	Vazão	Menor	Furo na linha ou furo no tanque T-1132.	Vazamento de ácido sulfúrico para a atmosfera, mas com danos insignificantes.	Manutenção preventiva da linha e do tanque.	Não é aplicável	C	1	Baixo

**ANEXO 3: ESTUDO DE LOPA**

Nó – Refere-se ao nó do HAZOP; Nº – Número do cenário no HAZOP;

Critério de tol. – Critério de tolerância; EI –Evento Iniciador

PI – Probabilidade de Ignição; PF – Probabilidade de fatalidades;

PDA – Probabilidade de dano ambiental; FCNM – Frequência das consequências não mitigadas;

Nó	Nº	Risco	Critério de tol.	Causas (simplificado)	Conseq. (simplificado)	EI	PI	PF	PDA	FCNM	Cam. 1	Cam. 2	Cam. 3	Cam4	PFD total	SIL REQ.	AÇÕES
1A	1	Alto	10 <sup>0</sup> (-6)	TQ-1112 com baixa temperatura e/ou perda do filtro FL-1111	Acúmulo de cinzas no forno. Possível perda do forno e/ou acúmulo de umidade. Corrosão localizada e severa.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para a temperatura do T-1111 (0.1)	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	Intertrav. (SIF) para fluxo menor após filtro FL-1111 (0.1)	-	0.001	SIL 2	Avaliar instalação de filtro secundário
1A	3	Alto	10 <sup>0</sup> (-6)	Diminuição do tempo de residência no TQ 1114. Excesso de enxofre sólido em TQ-1112	Superaquec. e sobrepessão do forno com risco de explosão	0.1	1	1	1	0.1	Presença de PSV no sistema (0.01)	Malha de Controle para a temperatura do T-1111 (0.1)	Malha de Controle para a vazão do T-1114 (0.1)	PSV reserva no sistema (0.01)	10 <sup>0</sup> (-6)	SIL 0	Instalação de PSVs principal e reserva
1A	4	Alto	10 <sup>0</sup> (-6)	Perda ou danificação severa da serpentina de TQ-1114	Se a temperatura ficar abaixo de 120oC, haverá formação de enxofre sólido.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para a temperatura do T-1114 (0.1)	Alarme Operacional com ação operacional maior que 40 minutos (0.01)	Malha de Controle para a vazão do T-1114 (0.1)	-	0.0001	SIL 1	Alinhamento do T-1114 para os anteriores em caso de falha
1A	5	Médio	10 <sup>0</sup> (-4)	Aquecimento do enxofre acima de 157oC em TQ-1112.	Aderência do enxofre na superfície de aquecimento.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para a temperatura do T-1112 (0.1)	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	-	-	0.01	SIL 1	Manobra operacional entre os tanques T-1112 e T-1114
2A	6	Médio	10 <sup>0</sup> (-4)	Excesso de ar dentro do forno ou pouco combustível para a chama.	Reação de SO3 com traços de vapores d'água,	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de ar	Malha de Controle para vazão de enxofre entrando no	-	-	0.01	SIL 1	Acompanhamento Operacional utilizando

					formando ácido dentro do forno. Efeito corrosivo severo.						entrando no forno (0.1)	forno (0.1)					analisador após forno
2A	8	Médio	10 <sup>-4</sup>	Vazão de entrada no forno alta demais (para ambos os reagentes).	Grande quantidade de enxofre sublimado na massa de SO <sub>2</sub> . Inutilização das telas de óxido de vanádio.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de ar entrando no forno (0.1)	Malha de Controle para vazão de enxofre entrando no forno (0.1)	-	-	0.01	SIL 1	Acompanhamento Operacional utilizando um analisador após cada leito catalítico
2A	9	Médio	10 <sup>-4</sup>	Excesso de combustível na chama ou baixa vazão de ar no abastecimento do forno.	Alta temperatura na saída de P-1122; sinterização do catalisador e perda de todos os leitos.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de ar entrando no forno (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Avaliar possível alinhamento da corrente para trocador intermediário
2B	10	Médio	10 <sup>-4</sup>	Alta temperatura na entrada de P-1111.	Perda de balanço térmico; risco de atingir o equilíbrio termodinâmico ou de sinterizar o catalisador	0.1	1	1	1	0.1	SIF(SIL 2) relacionado ao bypass do P-1111, de forma que ocorra redução da temperatura (0.01)	-	-	-	0.01	SIL 1	Acompanhamento Operacional na temperatura de saída do forno para o P-1111

2B	12	Médio	10 <sup>-4</sup>	Arraste de cinzas vindas do forno. Acúmulo de impurezas em P-1111.	Arraste de impurezas para P-1122, que é o trocador crítico. Resfriamento ineficiente e arraste de sólidos para o conversor. Obstrução dos poros do catalisador ou sua sinterização.	0.1	1	1	1	0.1	Intertravamento(SIF) relacionado ao secador filtro de ar por estar offsepc identificado no analisador de saída do T-1111. (0.01)	-	-	-	0.01	SIL 1	Acompanhamento das válvulas de ar para que não haja passagem e contaminação do sistema
2B	13	Alto	10 <sup>-6</sup>	Obstrução completa da alimentação de P-1111. Possivelmente devido a furo ou rompimento da tubulação de entrada desse trocador.	Parada completa de produção, sem perda de equipamento. Grande risco de intoxicar o trabalhador devido aos altos de SO2 (e traços de SO3 e de hidrocarbonetos voláteis) liberados. Risco de fatalidades.	0.1	1	1	1	0.1	SIF(SIL 2) relacionado ao bypass do P-1111 (0.01)	SIF(SIL 2) relacionado ao Shutdown Global do sistema de produção de SO2 (0.01)	-	-	0.0001	SIL 1	-

3A	14	Médio	10 <sup>-4</sup>	Abastecimento do conversor a uma temperatura menor do que 430oC. P-1112 é alimentado com corrente gasosa fria.	P-1112 e V-1121 trocam pouco calor. Perda do balanço energético da caldeira, fornecendo pouco calor a esta. Os gases podem chegar ao conversor com temperaturas altíssimas, ameaçando a integridade das tubulações e ocasionando vazamento. Risco ao trabalhador.	0.1	1	1	1	0.1	Alarme de nível com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	Intertravamento (SIL 2) relacionado ao Shutdown do sistema de alimentação do conversor (0.01)	-	-	0.001	SIL 0	Acompanhamento de Temperatura do conversor pela operação
3A	15	Médio	10 <sup>-4</sup>	Alta vazão de vapores produzidos pela caldeira V-112.	Risco de sobrepressão na caldeira, com risco de lesões graves.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de entrada na caldeira (0.1)	Presença de PSV no sistema (0.01)	Alarme de nível com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	-	0.0001	SIL 0	Acompanhamento de Nível da caldeira pela operação
3A	16	Médio	10 <sup>-4</sup>	Obstrução do fluxo de vapor dentro do trocador P-1112.	A corrente de gás sai do 1o leito e retorna para o 2o com a mesma temperatura, a qual é muito elevada. Sinterização do catalisador	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de vapor (0.1)	Alarme de temperatura com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	-	-	0.01	SIL 1	Manobra operacional para aumento da vazão de ar e redução na vazão que vai para os

					e perda dos leitos 2,3 e 4.												leitos catalíticos
3B	17	Médio	10 <sup>-4</sup>	Problemas no trocador P-1122, devido à corrosão interna ou arraste de impurezas vindas desde o forno, levando à diminuição da área de troca térmica e impedindo o resfriamento correto da corrente de alimentação.	Possibilidade de sinterizar o catalisador em todos os 4 leitos, parando a produção e apresentando custo altíssimo para repor.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de entrada no trocador P-1122 (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Avaliar parada do sistema para hidrojateamento do trocador
3C	20	Médio	10 <sup>-4</sup>	Vazão muito alta na alimentação do conversor. Outra causa provável é a falha do sistema de refrigeração após a passagem pelo primeiro leito (nó 3A)	Superaquecimento dos gases, mas sem explosão do conversor. Gera efeito corrosivo nas paredes internas. Se o conversor ou a tubulação adjacente apresentar	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de entrada no conversor (0.1)	Intertravamento (SIL 3) relacionado à alta temperatura dentro do conversor (0.001)	-	-	0.0001	SIL 0	Acompanhamento da temperatura no conversor em cada leito pela operação

					furo, grande quantidade de SO2 e SO3 vazará devido a alta pressão interna, apresentando risco de saúde para o trabalhador.												
3D	23	Médio	10 <sup>-4</sup>	Resfriamento ineficiente da corrente que alimenta o conversor, causado por uma baixa vazão do gás proveniente do trocador P-1114.	Corrente chegará ao terceiro leito com cinética favorecida, mas se a temperatura for excessivamente alta, irá atingir o equilíbrio químico, parando a reação, ou até sinterizar o catalisador, causando perda do leito.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para vazão de entrada no P-1114 (0.1)	Intertravamento (SIL 2) relacionado à alta temperatura dentro do conversor (0.01)	-	-	0.001	SIL 0	Acompanhamento da temperatura no conversor em cada leito pela operação
3D	24	Médio	10 <sup>-4</sup>	Furo em pelo menos 1 tubulação de entrada do trocador P-1115, ocasionado por corrosão localizada ou má vedação nas juntas.	Riscos à saúde, devido à grande concentração de SO2 e SO3. Alta vazão de escape devido à pressão interna de cerca de 5	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	-	-	-	-	SIL 2	Detector de gases na área para identificação de vazamentos e ronda da operação com

					atm.												analisa- dor de gases
4A	26	Médio	10 <sup>-4</sup>	<p>Conversão ineficiente, com formação de ácido diluído (abaixo de 98%), possivelmente devido a dois problemas opostos: Temperaturas de alimentação do conversor muito baixas a ponto de causar cinética muito lenta; ou Temperaturas de alimentação altas a ponto de sinterizar o catalisador, causando conversão incompleta do gás formado no forno.</p>	<p>Vai ultrapassar limites impostos pela legislação ambiental, gerando multas e prejudicando a imagem da empresa. Risco de formação de chuva ácida, gerando danos severos à vegetação e ao solo, mesmo em regiões distantes da fábrica.</p>	0.1	1	1	1	0.1	<p>Intertrava- mento (SIL 2) relaciona- do à baixa temperatu- ra dentro do conversor (0.01)</p>	-	-	-	0.01	SIL 1	<p>Acompa- nhamento da temperatu- ra no conversor em cada leito pela operação</p>

4A	27	Médio	10 <sup>-4</sup>	Problemas no trocador P-1123, onde o gás que sai do conversor não é resfriado até a temperatura correta. Gás entra no absorvedor final a uma temperatura alta, diminuindo a eficiência de absorção.	Produção de ácido diluído. Altas concentrações de SO <sub>3</sub> na corrente que chega à chaminé, gerando chuva ácida, mesmo com pouquíssima emissão de SO <sub>2</sub> . Ainda haverá multa, pois o IBAMA enquadra SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> na mesma categoria.	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Verificar alinhamento com trocador reserva
4B	29	Médio	10 <sup>-4</sup>	Absorção ineficiente do SO <sub>3</sub> . A alta temperatura causa alta pressão de vapor do ácido sulfúrico, logo a quantidade de ácido vaporizado no gás também é elevada, impedindo que moléculas de SO <sub>3</sub> sejam absorvidas.	Formação de ácidos diluídos, provocando formação de gotículas de ácido sulfúrico. Estas são arrastadas pela massa gasosa e atuam como núcleo de condensação de vapores de ácido. Uma vez em contato com a tubulação, geram grave ação	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação entre 10 e 40 minutos (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Vazamento percebido com detectores de gases na área, e a linha sendo dentro da especificação poderá reduzir a frequência do cenário.

					corrosiva. Perda de equipamentos, parada da operação, riscos de vazamentos com perigo à saúde.												
4C	35	Médio	10 <sup>°</sup> (-4)	Tratamento inadequado da água de processo, arrastando sólidos para dentro do tanque T-1132.	Entrada de ácido contaminado dentro da torre de absorção. Além de gerar absorção ineficiente, pode causar desgaste mecânico para o recheio e para as paredes internas da torre, podendo causar efeitos de abrasão severos e perda da torre. Não há risco de explosão.	0.1	1	1	1	0.1	-	-	-	-	-	SIL 3	Ação de limpeza da torre apenas será realizada na parada geral de manutenção.

5A	38	Alto	10 <sup>-6</sup>	Furo na tubulação, causando vazamento ou obstrução completa da passagem de água de resfriamento pela tubulação. Perda de carga excessiva até chegar aos trocadores P-1131 e P-1133.	P-1133 perderá a função, fazendo com que o ácido 98% entre na torre de secagem com temperatura mais alta do que o normal. Sabe-se que acima de 60oC, a pressão de vapor da umidade do ar e do ácido concentrado (agente de secagem) ficam muito elevadas, praticamente anulando a transferência de massa entre os dois componentes. Portanto, o ar vai sair pelo topo carregando umidade para o forno. Haverá formação de ácidos sulfurosos ou sulfúrico, mediante	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos relacionado ao medidor de temperatura (0.1)	Intertravamento (SIL 2) para a linha de saída do T-1111 para o F-1111, restringindo a entrada de ácido sulfúrico para o forno (0.01)	-	-	0.001	SIL 2	Verificar alinhamento com trocador reserva, além de instalação de válvula com bloqueio para a linha de saída do T-1111 para o F-1111
----	----	------	------------------	---	--	-----	---	---	---	-----	---	--	---	---	-------	-------	--

					reação do SO2 e do SO3 com a umidade do ar. O forno não será capaz de suportar a agressividade química desses produtos, havendo grave corrosão. Além disso, haverá muita pressão interna, com risco de explosão e ondas de choque.												
5B	40	Médio	10 <sup>°</sup> (-4)	Problemas no balanço térmico da caldeira V-1123, com a formação excessiva de vapor e superaquecimento do líquido que abastece a bomba.	Troca térmica no P-1113 se torna ineficiente, falhando em resfriar a corrente gasosa que vem do P-1114. Tal corrente já representa uma conversão de 92,5% em SO3. Uma vez que ela alimenta a absorção intermediária,	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação entre 10 e 40 minutos relacionado ao medidor de temperatura (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Verificação de temperatura de saída do trocador como rotina operacional.



5B	41	Médio	10 <sup>-4</sup>	Obstrução da saída de vapor da caldeira.	Sobrepresão interna, mesmo com a válvula de pressão aberta. Risco de superaquecimento. Diminuição da resistência do aço, principalmente se as juntas não estiverem soldadas corretamente. Risco de explosão.	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos relacionado ao medidor de temperatura (0.1)	Presença de PSV no sistema (0.01)	-	-	0.001	SIL 0	Acompanhamento pela operação da pressão da caldeira
6A	43	Médio	10 <sup>-4</sup>	Rompimento da tela do filtro de ar.	Entrada de material particulado no secador. Como o ar borbulha em contracorrente com ácido sulfúrico concentrado através do recheio da torre, a presença de partículas sólidas vai contaminar o ácido e diminuir muito a eficiência do processo de secagem. Isso	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação entre 10 e 40 minutos relacionado ao medidor de Vazão (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Acompanhamento pela operação de vazão mais alta que o recomendado em projeto

vai fazer com o vapor d'água seja arrastado para o forno, onde formarão ácido sulfúrico ao entrar contanto com os gases de combustão, causando corrosão severa e perda do forno.

Entupimento do recheio, problemas de solda ou furo da tubulação de saída

Perda da estequiometria do forno. Excesso de enxofre e pouco ar. Além de diminuir o rendimento da reação. Pouco oxigênio para dispersar o calor do forno. Risco de perda estrutural e emissão de vapores tóxicos. Possível explosão.

Alarme Operacional com ação entre 10 e 40 minutos relacionada ao medidor de Vazão (0.1)

Malha de Controle para manter a estequiometria no forno (0.1)

Acompanhamento com analisadores no forno

6B	48	Médio	10 <sup>-4</sup>	Grande vazão de ar na entrada da torre de secagem e/ou distribuição ruim do fluxo do ácido que circula em contracorrente com o ar.	Perda de eficiência da secagem, devido ao baixo tempo de residência na torre e/ou à presença de pouco ácido sulfúrico em regiões dentro do recheio. O ar entra úmido no forno e causa efeitos corrosivos graves, ocasionando a perda do equipamento.	0.1	1	1	1	0.1	Malha de Controle para manter a vazão na secagem (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	-
6B	48	Médio	10 <sup>-4</sup>	Falha dos materiais da torre em dispersar o calor que vem da secagem (exotérmica por definição). Possivelmente existe obstrução na saída de ácido no fundo, acumulando-se calor.	O ar úmido vai gerar elevada pressão de vapor, diminuindo muito a eficiência da secagem. Portanto, irá carregar umidade para o forno, com efeito corrosivo nas paredes do mesmo.	0.1	1	1	1	0.1	Presença de PSV no sistema (0.01)	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos relacionado ao medidor de Vazão (0.1)	-	-	0.001	SIL0	-

6C	51	Médio	10 <sup>-4</sup>	Problemas no trocador P-1133, que abastece a torre de secagem com ácido muito quente.	Efeitos corrosivos muito graves, devido à alta temperatura do ácido quente e diluído que flui para o tanque T-1132. Abertura de rombos na tubulação, com consequente emissão de vapores tóxicos para o exterior. Risco de irritação grave do trato respiratório e queimaduras graves. Além disso, se o ácido chegar ao tanque T-1132, vai se condensar ao entrar em contato com suas paredes, formando névoas ácidas que causam perda total do equipamento.	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos relacionado ao medidor de Vazão (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Acompanhamento da temperatura de saída no trocador P-1133 deve constar no rotina operacional. Verificar alinhamento para trocador reserva.
----	----	-------	------------------	---	---	-----	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	-------	--

7A	53	Médio	10 <sup>°</sup> (-4)	Nível muito alto de água no reservatório (externo ao processo) que abastece T-1132.	Diluição excessiva do ácido que abastece a torre de absorção intermediária. Formação de gotículas que atuam como núcleo de condensação e causam corrosão severa e rápida no interior da torre de secagem.	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos relacionado ao nível alto (0.1)	Malha de controle para nível alto de água (0.1)	-	-	0.01	SIL 1	Acompanhamento pela operação da ação da malha de controle
7B	55	Médio	10 <sup>°</sup> (-4)	Obstrução dos tubos de P-1113. Outra causa possível é a presença de furo na tubulação da saída do trocador, com vazamento de ácido.	Diminuição da taxa de produção. Necessidade de parada da planta para limpeza do trocador de calor. Se houver furo na tubulação, há risco de inalar vapores tóxicos pelo trabalhador, além de possíveis queimaduras caso o ácido entre em contato com a pele.	0.1	1	1	1	0.1	Alarme Operacional com ação operacional entre 10 e 40 minutos relacionado à medição de vazão na saída do trocador (0.1)	-	-	-	0.1	SIL 2	Acompanhamento pela operação da diminuição de troca térmica do trocador

