



**ANÁLISE DE RISCO NO TRANSPORTE  
DE ETANOL E METANOL PARA INIBI-  
ÇÃO DE HIDRATOS EM AMBIENTES  
*OFFSHORE* NO BRASIL**

**Alexandre Fernandes Ramos**

**Carlos Fellipe Thomaka**

**Thiago Luiz Salvio Saraiva**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientador**

**Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.**

**Agosto de 2015**

# **ANÁLISE DE RISCO NO TRANSPORTE DE ETANOL E METANOL PARA INIBI- ÇÃO DE HIDRATOS EM AMBIENTES *OFFSHORE* NO BRASIL**

*Alexandre Fernandes Ramos*

*Carlos Fellipe Thomaka*

*Thiago Luiz Salvio Saraiva*

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

Aprovador por:

---

Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

---

Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo, D.Sc.

---

Mauricio Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

Aprovador por:

---

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Agosto de 2015

Ramos, Alexandre Fernandes. Thomaka, Carlos Fellipe. Saraiva, Thiago Luiz Salvio  
Análise de Risco no Transporte de Etanol e Metanol para inibição de Hidratos em Am-  
bientes Offshore no Brasil / Ramos, Alexandre Fernandes. Thomaka, Carlos Fellipe.  
Saraiva, Thiago Luiz Salvio. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

x, 63 p.; il.

Orientador: Carlos André Vaz Junior

1. Análise de Risco. 2. Inibidores de Hidratos. 3. Transporte Marítimo. 4. Transporte Terrestre.

### Dedicatória

As famílias dos autores que apoiaram e dedicaram-se ao futuro dos mesmos e a todos os que de alguma maneira contribuíram para que estejamos aqui hoje.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Doutor Carlos André Vaz Júnior pela paciência e dedicação na orientação.

Aos amigos que compartilharam de nossa trajetória.

Ao Fernando Néder dos Santos por ter impulsionado e motivado a ideia sobre o projeto.

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

## **ANÁLISE DE RISCO NO TRANSPORTE DE ETANOL E METANOL PARA INIBIÇÃO DE HIDRATOS EM AMBIENTES OFFSHORE NO BRASIL**

Alexandre Fernandes Ramos

Carlos Fellipe Thomaka

Thiago Luiz Salvio Saraiva

Agosto, 2015

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

### Resumo

O transporte de metanol e etanol para ambientes *offshore*, onde são utilizados como inibidores de formação de hidratos, é um desafio rotineiro na indústria de exploração e produção de petróleo, por estes serem produtos químicos com diversos riscos associados. Realizando uma análise de risco do tipo APR e um estudo de viabilidade econômica, é possível ter visibilidade das vantagens e desvantagens na aplicação cada inibidor nas categorias segurança e custo. Observando do ponto de vista econômico, o etanol apresenta o dobro do custo total de tratamento comparado com o custo do metanol. Em termos de frete os valores não exibem diferença, porém em termos de preço da matéria-prima existe uma elevada discrepância de valores, mesmo o metanol sendo considerado item de importação. Ambos os produtos, metanol e etanol, possuem riscos elevados quando se tratam de suas características quanto à inflamabilidade, mesmo apresentando diferenças nos limites de inflamabilidade e autoignição, porém apenas o metanol apresentou altos riscos associados a sua toxicidade.

## ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| AGRADECIMENTOS .....  | 4  |
| LISTA DE IMAGENS .....                                      | 8  |
| LISTA DE TABELAS .....                                      | 9  |
| LISTA DE GRÁFICOS .....                                     | 10 |
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 1  |
| 1. Motivação e objetivo .....                               | 3  |
| 2. HIDRATOS.....  | 4  |
| 2.1 Formação de hidrato no escoamento de óleo .....         | 6  |
| 2.2 Formação de hidrato no escoamento de gás.....           | 6  |
| 2.3 Mecanismos de inibição de hidratos .....                | 7  |
| 2.3.1 Controle de Temperatura e Umidade .....               | 7  |
| 2.3.2 Inibidores Termodinâmicos.....                        | 8  |
| 2.3.3 Inibidores de hidrato de baixa dosagem .....          | 10 |
| 3. TRANSPORTES.....   | 13 |
| 3.1 Modal Ferroviário .....                                 | 13 |
| 3.2 Modal Rodoviário .....                                  | 14 |
| 3.3 Modal Hidroviário.....                                  | 15 |
| 3.4 Modal Aéreo.....  | 18 |
| 3.5 Logística de suprimentos para plataformas offshore..... | 18 |
| 3.6 Transporte Rodoviário de Cargas Perigosas .....         | 21 |
| 3.7 Transporte Marítimo de Cargas Perigosas .....           | 23 |
| 4. ANÁLISE DE RISCO.....                                    | 29 |
| 4.1 Categorias de severidade e probabilidade .....          | 30 |
| 4.2 Matriz de risco.....                                    | 34 |
| 4.3 Incêndios .....   | 34 |
| 4.3.1 Transferência de calor .....                          | 36 |
| 4.3.2 BLEVE.....  | 36 |
| 4.4 Toxicologia e índices toxicológicos .....               | 38 |
| 4.5 APR.....  | 42 |
| 5. ANÁLISE ECONÔMICA.....                                   | 49 |
| 5.1 Mercado de metanol.....                                 | 49 |
| 5.2 Mercado de etanol .....                                 | 52 |
| 5.3 Comparação de custos dos inibidores .....               | 54 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 6. CONCLUSÃO .....               | 56 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 59 |
| ANEXO I .....                    | 63 |



## LISTA DE IMAGENS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Ilustrações da estrutura cristalina do hidrato de gás, formadas por estruturas dodecaédricas (a) e tetraédricas (b), com uma molécula de metano ao centro. .... | 4  |
| Figura 2 - Esquema de tamponamento em escoamento multifásico. ....   | 6  |
| Figura 3- Exemplos de estruturas de aminas quaternárias utilizadas em antiaglomerantes. ...  | 12 |
| Figura 4 - Malha ferroviária brasileira. ....  | 14 |
| Figura 5 - Principais portos do Brasil. ....   | 16 |
| Figura 6 - Abastecimento de plataforma <i>offshore</i> .....   | 16 |
| Figura 7- Principais bases de apoio offshore para atendimento às Regiões Sul-Sudeste. ....   | 19 |
| Figura 8- Atendimento de PSV a uma unidade marítima. ....  | 20 |
| Figura 9- Principais rotas de transporte de cargas perigosas em território brasileiro. ....  | 22 |
| Figura 10 - Painel de Segurança e Rótulo de Risco. ....  | 23 |
| Figura 11- Rótulo de Risco para transporte de líquidos inflamáveis. ....   | 23 |
| Figura 12- Placas de identificação do carregamento marítimo de mercadorias perigosas. ....   | 26 |
| Figura 13- Triângulo do fogo. ....   | 35 |
| Figura 14- Tanque com líquido inflamável aquecido por uma chama. ....  | 37 |
| Figura 15- Instantes antes do BLEVE. ....  | 37 |
| Figura 16- Efeito Granada .....  | 37 |
| Figura 17- Máscara facial inteira. ....  | 44 |
| Figura 18- Produção mundial de etanol. ....  | 53 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 Comparação do efeito de THIs na redução da temperatura de formação de hidratos.<br>.....   | 10 |
| Tabela 2– Frota registrada na navegação de apoio marítimo por tipo de embarcação.....   | 17 |
| Tabela 3- Frota registrada na navegação de apoio portuário por tipo de embarcação. ....   | 17 |
| Tabela 4– Divisão de Classes e Subclasses para produtos perigosos.....  | 25 |
| Tabela 5– Recomendações de trânsito de produtos perigosos. ....   | 27 |
| Tabela 6– Colunas do APR .....  | 29 |
| Tabela 7– Categorias de Probabilidade. ....   | 30 |
| Tabela 8– Categorias de Severidade.....   | 31 |
| Tabela 9– Categorias de Severidade.....   | 32 |
| Tabela 10– Categorias de Probabilidade. ....  | 33 |
| Tabela 11– Matriz de risco. ....  | 34 |
| Tabela 12– Limites de Explosividade do Etanol e Metanol.....  | 36 |
| Tabela 13– Valores ERPG para o Etanol e o Metanol. ....   | 39 |
| Tabela 14– Valores AEGL para o Metanol .....  | 40 |
| Tabela 15– Valores PAC para o etanol e o metanol.....   | 41 |
| Tabela 16 - Legenda da matriz de risco.....   | 42 |
| Tabela 17 - Matriz de risco.....  | 42 |
| Tabela 18– APR Transporte rodoviário.....   | 43 |
| Tabela 19– APR Transporte Marítimo. ....  | 45 |
| Tabela 20– APR Operação Portuária.....  | 46 |
| Tabela 21– APR Operação do Mar para a Plataforma. ....  | 48 |
| Tabela 22– Capacidade instalada de produção de etanol, por região.....  | 50 |
| Tabela 23- Mercado brasileiro de etanol em kilotonelada. ....   | 51 |
| Tabela 24– Volumes e valores de importação de metanol no Brasil, e preço estimado. ....   | 52 |
| Tabela 25– Exportação de etanol anidro, e preço médio de exportação. ....   | 54 |
| Tabela 26– Estimativa de frete de etanol e metanol por modal.....   | 54 |
| Tabela 27– Estimativa de custo do tratamento de hidrato com metanol e etanol, com subresfriamento de 15°C e volume de 1.000 Kg de água..... | 55 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|   |    |
|---|----|
| Gráfico 1- Diagrama de fase e condições de formação de hidratos. .... | 2  |
| Gráfico 2 - Exemplo de curva de hidrato. ....                         | 5  |
| Gráfico 3- Importações de metanol por origem.....                     | 51 |



## 1. INTRODUÇÃO

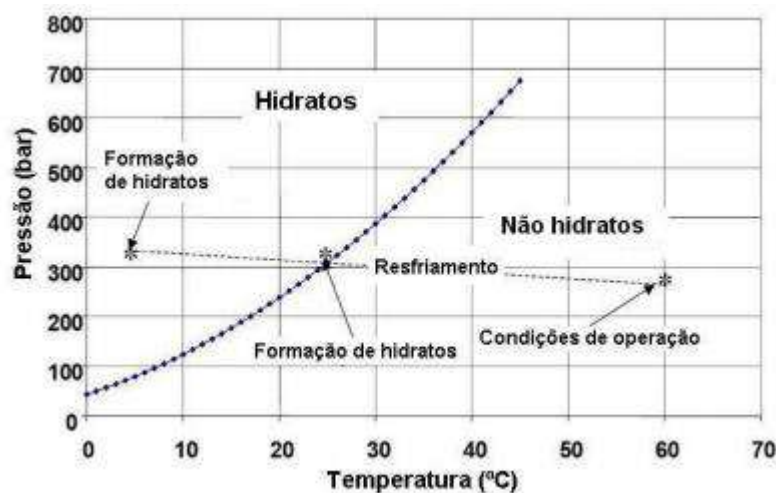
Por muitos anos o Brasil foi extremamente dependente da importação de petróleo, principalmente de países árabes, representando um grande peso para a balança comercial nacional (FARES, 2007). Os campos em terra no interior da Bahia e Sergipe não eram capazes de produzir petróleo suficiente para suprir a crescente demanda por combustíveis líquidos (Leite & Leal, 2007). Esta situação começou a mudar com o início da produção intensiva de petróleo em área marítima, mais especificamente na Bacia de Campos, entre os litorais do Rio de Janeiro e Espírito Santo.

Atualmente, a produção *offshore* é a principal fonte de petróleo e gás natural para o Brasil (Pomini, 2013). A exploração de reservas em locais cada vez mais afastados do litoral, em águas profundas e ultras profundas, apresenta inúmeros desafios a serem superados e tecnologias a serem desenvolvidas. A alta pressão e a baixa temperatura, no leito marinho em águas profundas, e o longo comprimento das linhas de produção, necessárias para conectar os poços produtores à plataforma de produção, se tornaram agravantes para um desafio já conhecido pela indústria de óleo e gás: a formação de hidratos.

O hidrato é uma estrutura cristalina composta por água e uma molécula de gás, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono ou hidrocarbonetos. O surgimento de hidrato nas linhas de produção causa obstrução, resultando em perda de carga no escoamento dos tubos, podendo causar o bloqueio do duto e possivelmente seu rompimento devido à pressão acumulada na linha. A formação do hidrato ocorre em condições favoráveis de temperatura e pressão, e presença de gás natural e água. Durante a exploração de poços em águas profundas, essas condições são comumente atingidas como se pode ver no gráfico 1.

Existem diversos mecanismos para evitar a formação destas estruturas cristalinas. Pode-se controlar a temperatura, a fim de evitar chegar à região de formação de hidratos, ou utilizar inibidores ao longo da produção. Dentre os inibidores destacam-se os termodinâmicos, como etanol, metanol e o monoetilenoglicol (MEG), atuando na modificação das condições de equilíbrio para formação dos hidratos em temperaturas menores ou pressões maiores. Os inibidores de baixa dosagem são, dentre os tratamentos químicos, a tecnologia mais recente na prevenção de hidratos. (Koh *et al*, 2001).

Gráfico 1- Diagrama de fase e condições de formação de hidratos.



Fonte: Queiroz (2007)

Os inibidores de hidrato termodinâmicos são amplamente utilizados na prevenção de hidratos em diversas regiões de risco no processo de produção de petróleo *offshore*. Sua aplicação possui ainda maior importância nas linhas de produção submarinas durante a parada ou começo de produção nos poços, em que muitas vezes o fluxo é interrompido por períodos acima do suportado por inibidores de baixa dosagem. Os inibidores termodinâmicos necessitam ser utilizados em alta quantidade para atender às necessidades operacionais, e por isso demandam uma rotina de abastecimento contínua da plataforma.

No Brasil, dentre os inibidores termodinâmicos, o etanol é amplamente utilizado devido à sua grande disponibilidade no mercado local, como consequência da grande produtividade da cana-de-açúcar em relação às matérias primas utilizadas em outros países, o que o torna economicamente competitivo quando comparado com outros inibidores, como o metanol (Pomini, 2013).

O transporte de metanol e etanol para plataformas *offshore* é realizado através de uma estrutura de transporte multimodal que possui como combinação mais comum o transporte rodoviário junto do transporte marítimo. O transporte rodoviário de produtos perigosos segue inúmeras de normas e padronizações e apresenta diversos riscos durante sua trajetória até a região portuária. O transporte marítimo por sua vez apresenta-se mais seguro que o rodoviário, porém existem etapas críticas. Estas são realizadas com o auxílio de guindastes, tanto para o carregamento do navio quanto para a transferência do navio para a plataforma.

## 1. Motivação e objetivo

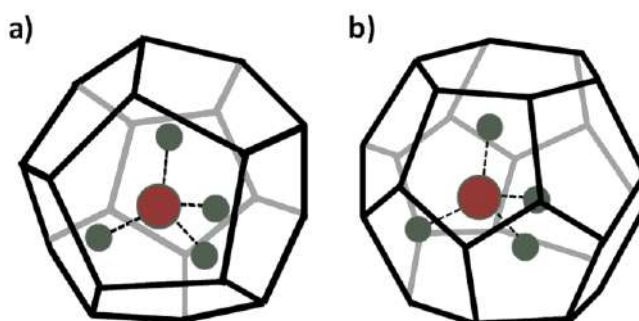
A formação de hidratos é um desafio na produção de petróleo em águas profundas, cuja estratégia de prevenção inclui a utilização de produtos químicos inibidores, o que demanda a movimentação e o manuseio de grandes quantidades de substâncias muitas vezes perigosas, como o metanol. Para que este processo seja viável, são necessárias medidas de controle de segurança, avaliadas individualmente de acordo com a análise de risco da operação. Deste modo, os perigos associados à utilização de cada inibidor são de grande relevância para a seleção do mesmo.

O presente trabalho tem como objetivo a comparação entre dois inibidores termodinâmicos: o metanol, o mais eficiente dentre os inibidores utilizados nesta indústria (Kelland, 2009); e o etanol, amplamente utilizado no Brasil por sua vantagem econômica e de segurança. Esta comparação envolve uma análise de risco, realizada através da metodologia APR, e uma análise do custo do tratamento com cada inibidor, realizada através de estimativas de preço no mercado e eficiência de inibição. Por fim, o trabalho é concluído com uma discussão sobre a relação entre os ganhos de segurança e de custo para a operação envolvendo cada um dos produtos selecionados.

## 2. HIDRATOS

Hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos por um “esqueleto” de água que possui cavidades para enclausurar moléculas de gás, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio ou hidrocarbonetos (Daraboina *et al.*, 2015, e Koh *et al.*, 2002). A estrutura do hidrato depende tamanho da molécula de gás e de sua composição. Dois tipos são usualmente encontrados na natureza (Koh *et al.*, 2002). A estrutura dodecaédrica é formada por moléculas de gases menores que o propano, por conta do menor tamanho de suas cavidades e é termodinamicamente mais instável que a estrutura tetraédrica. A estrutura tetradecaédrica é formada na presença de moléculas de gases maiores que a molécula de etano e menores que o pentano (Carvalho, 2010). Neste composto, são formadas estruturas poliédricas a partir das ligações de hidrogênio da água, em arranjos como ilustrado na figura 1. As moléculas de gás são absorvidas nas cavidades e, sob condições apropriadas, a energia de absorção pode se tornar menor que a energia livre, de modo a tornar a fase “hidrato” mais estável que a água pura ou o gelo (Rodger, 1990). O aprisionamento das moléculas de gás no interior do poliedro confere estabilidade termodinâmica ao arranjo, a partir da interação de Van der Waals entre o gás enclausurado e as moléculas de água ao redor (Koh, 2002).

Figura 1 - Ilustrações da estrutura cristalina do hidrato de gás, formadas por estruturas dodecaédricas (a) e tetradecaédricas (b), com uma molécula de metano ao centro.



Fonte: Koh (2002).

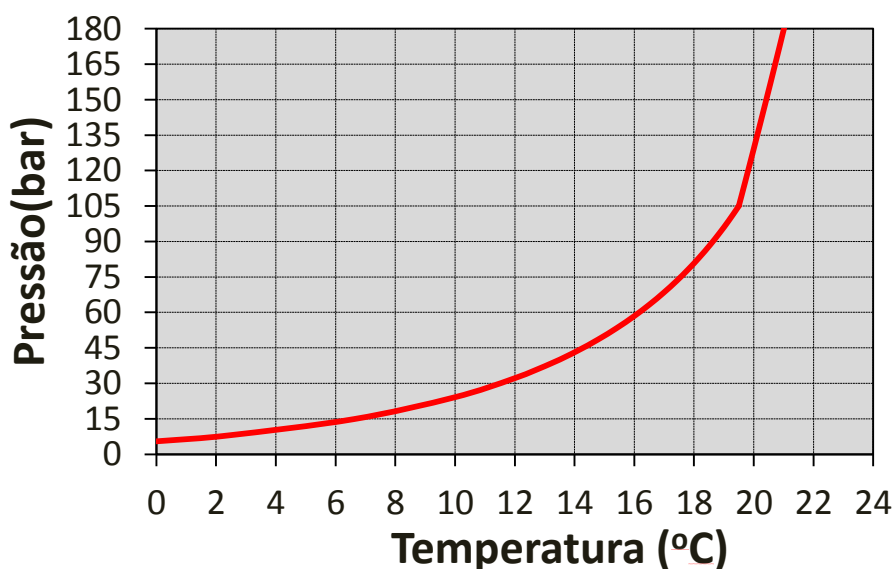
O “envelope de hidrato” ou simplesmente “curva de hidrato” apresenta em um gráfico, pressão versus temperatura, a região de estabilidade termodinâmica do hidrato. A formação de hidratos se dá, normalmente, em condições de alta pressão e baixa temperatura. Esta representação permite identificar as condições em que há risco de formação. A curva se ajusta de acordo com a composição na fase gasosa, e pode ser desenvolvida com o auxílio de softwares



de modelagem. No gráfico 2 pode ser visualizado o envelope de hidrato de um dos poços do campo de Salema, na Bacia de Campos, Brasil, a região de risco encontra-se acima da curva.

Na produção de petróleo em águas profundas é comum a temperatura do fundo do mar, onde passam as linhas de produção, não ultrapassar 4°C (Kelland, 2009). Como pode ser observado no envelope de hidrato do gráfico 2, para uma temperatura de 4°C é necessária uma pressão de pouco mais de 7 bar para que se esteja na zona de risco do hidrato. Porém, em condições de produção contínua, o óleo/gás flui em temperaturas próximas as do reservatório, normalmente superiores a 50°C (Kelland, 2009), onde não há risco de formação do hidrato. Contudo, eventualmente é necessário realizar uma parada de produção, seja para manutenção ou por motivos emergenciais. Na parada, sem vazão do reservatório, a linha de produção entra em equilíbrio térmico com o ambiente marinho, reduzindo sua temperatura. É também preenchida com fluidos de produção residuais, incluindo gás natural úmido. Nestas condições a formação de hidratos é favorecida, e medidas preventivas são necessárias. No reinício da produção a linha sofre um aumento gradual de temperatura, porém a inibição da formação de hidratos é necessária até que o aumento de temperatura garanta a operação fora da zona de risco.

Gráfico 2 - Exemplo de curva de hidrato.



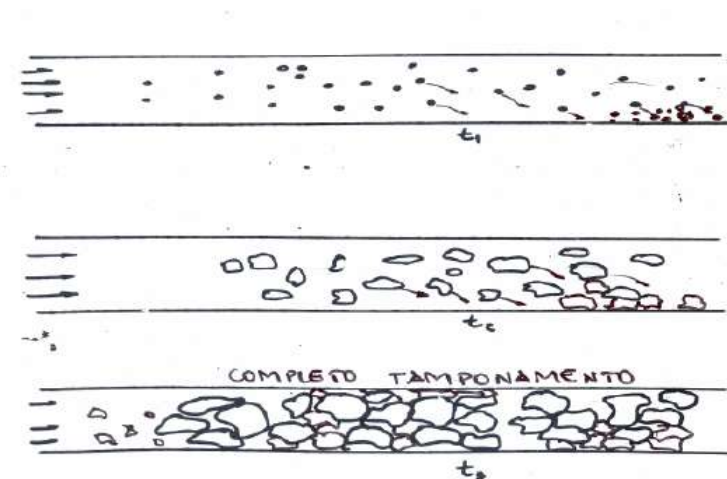
Fonte: Elaboração própria a partir de Kelland (2009).

## 2.1 Formação de hidrato no escoamento de óleo

Em um duto contendo óleo, água e gás operando dentro das condições do envelope de hidratos, sua formação começa na fase aquosa emulsionada no óleo (Mussumeci, 2005). A água, em contato com o gás, forma uma película de hidratos, inicialmente maleável, que isola a fase água e a fase óleo (Lingelem, 1992). Com o tempo, esta película ganha firmeza através do efeito de forças capilares de atração, que faz com que mais gotas se aglomerem à película de hidrato (Lingelem, 1992). Esta aglomeração pode se acumular e formar um *plug* de hidrato, como mostrado na figura 2. A temperatura tem grande influência na ocorrência deste processo.

As partículas de hidrato agem como um estabilizante da emulsão água/óleo, o que aumenta significativamente a viscosidade do fluido e causa perdas de carga ao longo do fluxo de escoamento (Sohn *et al*, 2015). Estas perdas geram gastos extras de energia, com bombeamento, por exemplo, para manter a vazão de produção.

Figura 2 - Esquema de tamponamento em escoamento multifásico.



Fonte: Mussumeci (2005).

## 2.2 Formação de hidrato no escoamento de gás

No escoamento de gás existe presença de água condensada, que se encontra na parte inferior do duto. Com isto, os hidratos começam a se formar junto a parede, onde a temperatura é mais baixa. A deposição é irregular e se concentra na parte inferior do duto, ou em regi-

ões localizadas. Do mesmo modo, reduz a área de fluxo e aumenta a perda de carga do escoamento (Mussumeci, 2005).

Com o tempo, este depósito não suporta a tensão provocada pelo escoamento e é arrastado. Quando ele se torna grande demais o escoamento não consegue mais arrastá-lo, então ocorre o tamponamento de hidrato. Com isto a pressão de escoamento aumenta significativamente, até que, no pior caso, ocorre o bloqueio do duto.

### 2.3 Mecanismos de inibição de hidratos

A prevenção à formação de hidratos é um dos maiores desafios da indústria de exploração de petróleo. Diversas estratégias de prevenção à formação de hidratos nas linhas de produção de óleo e gás são conhecidas. Podem-se utilizar inibidores de baixa dosagem, inibidores termodinâmicos ou controle de temperatura e umidade. Estas devem ser selecionadas da forma adequada, levando em consideração questões técnicas como: nível de proteção, operacionalidade, riscos e custos (Kelland, 2009). Estratégias devem ser consideradas para o sistema de produção contínua e para quando houver uma paralisação. Devem ainda considerar o posterior reinício, principalmente quando há o chamado “reinício frio”, em que o ambiente ao qual está submetido apresenta baixas temperaturas, como na produção em águas profundas (Manning, 2001).

#### 2.3.1 Controle de Temperatura e Umidade

Por conta dos graves problemas que pode causar ao sistema, a formação de hidratos deve ser evitada em todo o processo de produção e transporte de óleo/gás realizado em plataformas *offshore*. As estratégias de combate à formação de hidratos pedem o controle da operação em condições de temperatura e pressão fora do envelope de hidrato, e a remoção da água do sistema (Manning, 2001).

No sistema de separação e tratamento do petróleo existem caldeiras e trocadores de calor para aquecer o fluido produzido, com o objetivo de facilitar a separação óleo/água, facilitar o escoamento, e prevenir a formação de hidratos. Usualmente são utilizadas temperaturas acima de 50°C nesta etapa, o que exclui a possibilidade de operação dentro da região de estabilidade dos hidratos. Porém as linhas de produção submarinas e a tubulação de exportação de gás são muito extensas, com grande área de contato com o ambiente, o que torna um controle da temperatura nestes sistemas através de aquecimento inviável economicamente. Assim, é necessário um mecanismo de inibição mais apropriado.

A estrutura cristalina dos hidratos é dependente das ligações de hidrogênio feitas pela água. O sistema de processamento de gás presente nas plataformas de produção é responsável pelo condicionamento do gás para que possa ser transportado através de linhas e dutos para um terminal em terra ou um *hub* marítimo. Durante o transporte pelos dutos o gás é comprimido ainda no processamento, e se desloca por longos comprimentos tubulares em contato com o ambiente, resultando em perdas de calor. Assim, a formação de hidratos é um risco presente tanto na compressão do gás quanto no transporte. A estratégia de inibição mais comum nestes sistemas de gás é a desidratação, que visa retirar a umidade do gás antes que este seja comprimido, já que o aumento de pressão pode promover a formação de hidratos. Este processo pode ser feito por adsorção em peneira molecular ou em sólidos dessecantes, refrigeração e absorção com glicóis, sendo esta última a mais comum (Manning, 1991). Neste processo a umidade do gás proveniente do sistema de desidratação deve ser monitorada constantemente, pois uma instabilidade pontual que comprometa a eficiência do tratamento por algumas horas já é suficiente para possibilitar a formação de hidratos na tubulação de exportação de gás.

### 2.3.2 Inibidores Termodinâmicos

A injeção de produtos químicos com a funcionalidade de inibir a formação de hidratos é uma estratégia amplamente utilizada nas plataformas de produção (Kelland, 2009). Entre estes, a classe mais utilizada são os inibidores termodinâmicos (THI – Thermodynamic Hydrate Inhibitors). Eles atuam alterando as propriedades termodinâmicas do fluido, e assim modificando as condições de equilíbrio para a formação dos hidratos em temperaturas menores ou pressões maiores. Estes inibidores também podem ser utilizados para solubilizar qualquer formação de hidrato que já tenha se acumulado nas tubulações. THIs têm a desvantagem de necessitarem de altas concentrações para serem efetivos, em alguns casos chegando a 50% p/p do teor de água, o que os torna muito custosos (Kelland, 2009).

As classes de inibidores termodinâmicos mais comuns são álcoois, glicóis e sais (Kelland, 2009). Dentre estes, o metanol e o monoetilenoglicol (MEG) são os compostos mais amplamente utilizados. Dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG) também são opções para a prevenção de hidratos, porém menos utilizados por serem menos efetivos (Kelland, 2009). No Brasil, o etanol é comumente utilizado como THI por conta da sua disponibilidade e competitividade econômica (Kelland, 2009).

Embora o metanol, o etanol e o MEG sejam produtos relativamente baratos, o elevado consumo requisitado faz com que, em alguns casos, a recuperação do inibidor se torne uma opção viável (Kelland, 2009). Sistemas de regeneração de MEG são comuns em operações que utilizem este inibidor. Porém a regeneração de metanol e etanol é mais difícil tecnicamente, o que torna o seu reuso pouco comum (Kelland, 2009).

Além de álcoois e glicóis, outra classe de THI comumente utilizada é a classe dos sais inorgânicos, como cloretos de sódio, cálcio ou potássio. Estes têm maior aplicação em fluidos de perfuração, muitas vezes em combinação com glicóis, mas são dificilmente utilizados na produção de petróleo. Outros químicos já chegaram a ser analisados para aplicação na prevenção da formação de hidratos, como o dimetil formaldeído, etanolaminas e outros álcoois que formam azeótropos com a água, como o isopropanol, porém todos estes se mostram mais caros e menos efetivos (Kelland, 2009).

A dosagem correta dos inibidores termodinâmicos é de extrema importância na operação, para que se garanta a eficiência do tratamento e não haja comprometimento da produção com a formação de hidratos. O desempenho dos THIs é comumente medida pela variação na temperatura da curva de equilíbrio de hidrato (envelope de hidrato) em uma determinada pressão e concentração do inibidor. A primeira equação para o cálculo da concentração de inibidor necessária para suprimir a temperatura de formação de hidratos foi desenvolvida por Hammerschmidt em 1939, e é apresentada na equação 1.

Equação 1.

$$\Delta T = \frac{Ks}{M(100 - s)}$$

Fonte: Manning, (1991).

Em que  $\Delta T$  (°F) é a redução de temperatura do hidrato,  $Ks$  é a constante de Hammerschmidt que depende da natureza do inibidor,  $s$  é concentração (p/p) na fase aquosa, e  $M$  é o peso molecular do inibidor.

Atualmente já há à disposição modelos computacionais mais complexos e precisos para a modelagem da formação de hidratos. Mas a equação de Hammerschmidt traz uma importante relação entre o peso molecular do inibidor utilizado e sua eficiência na prevenção da

formação de hidratos: quanto menor sua massa molar, mais eficiente o composto será (Manning, 1991). Esta relação ajuda a compreender porque o metanol, o MEG e o etanol, são mais eficientes que álcoois ou glicóis mais pesados. A tabela 1 ilustra esta relação a partir dos resultados do cálculo teórico da redução da temperatura de formação de hidratos a partir da aplicação de diferentes concentrações de inibidores termodinâmicos (Kelland, 2009).

Tabela 1 Comparação do efeito de THIs na redução da temperatura de formação de hidratos.

| Temperaturas de subresfriamento (°C) calculadas para vários inibidores termodinâmicos em fase aquosa |      |      |       |      |      |      |       |
|--|------|------|-------|------|------|------|-------|
| Concentração (% peso)  | MeOH | EtOH | MEG   | DEG  | TEG  | NaCl | HCOOK |
| 5  | 2.0  | 1.4  | 1.05  | 0.63 | 0.46 | 1.96 | -     |
| 10   | 4.2  | 3.0  | 2.25  | 1.4  | 1.05 | 4.3  | 2.5   |
| 20   | 9.3  | 6.6  | 5.2   | 3.3  | 2.7  | 10.7 | 7.1   |
| 30   | 15.3 | 10.7 | 9.0   | 5.9  | 5.0  | 15.0 | 12.9  |
| 35   | 18.6 | 13.0 | 11.35 | 7.5  | 6.5  | -    | -     |
| 40   | 22.2 | 15.4 | 14.0  | 9.3  | 8.2  | -    | -     |

Fonte: Kelland (2009).

Na tabela 1 pode-se observar a diferença na capacidade de reduzir a temperatura de formação de hidratos de alguns THIs. Uma das desvantagens da utilização de inibidores termodinâmicos é o grande volume necessário, o que envolve desafios logísticos, como o envio de grandes quantidades para ambientes *offshore* e a disponibilidade tanques de armazenagem na plataforma. Envolve ainda desafios técnicos, como capacidade de bombeamento de grandes vazões para as linhas de produção, e de segurança no manuseio e transbordo de líquidos tóxicos e inflamáveis (Kelland, 2009). Além deste desafio, ainda há restrição na presença de metanol e MEG residuais nos produtos exportados para a cadeia *downstream*, que podem causar contaminação no processamento nas refinarias. Existem pesquisas relacionadas à produção de metanol em plataformas através de reatores isotérmicos (Daly e Tonkovich, 2004), metanol que pode ser obtido através da hidrogenação do monóxido de carbono em um catalisador de cobre.

### 2.3.3 Inibidores de hidrato de baixa dosagem

Os chamados inibidores de baixa dosagem são compostos por duas classes de produtos: os inibidores cinéticos (KHI) e os antiaglomerantes (AA). Estes inibidores têm em comum a necessidade de uma concentração muito inferior aos THIs na inibição dos hidratos (Koh et al, 2001). Mas em contrapartida, por não terem atuação sobre condições termodinâmicas do sistema, estes inibidores tem o efeito de retardamento da formação de hidratos, que

têm duração de horas ou alguns dias dependendo da aplicação. Isso pode ser uma limitação para certas condições, como fechamento de poços (Kelland, 2009), por exemplo.

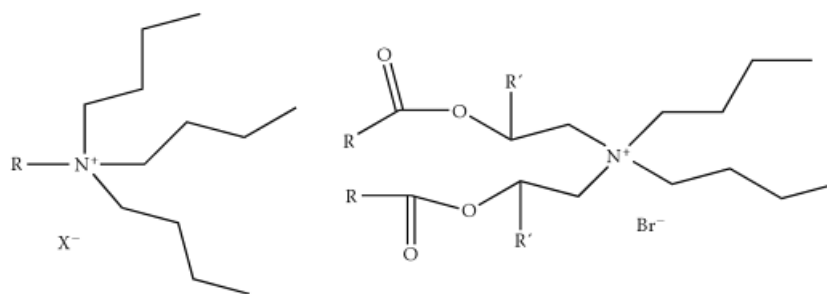
Os inibidores cinéticos têm como componentes principais em sua formulação polímeros solúveis em água, normalmente associados a outros compostos orgânicos. Geralmente, os inibidores cinéticos comerciais permitem uma redução da temperatura de formação dos hidratos de 9 a 10°C para que retardem a formação de hidratos em períodos entre 24 e 48 horas. Operações com reduções maiores de temperatura terão menor tempo de retenção da formação de hidratos, o que geraria riscos ao processo.

Estes inibidores têm grande aplicação no transporte de fluidos de produção e de exportação de gás, por atenderem ao tempo de retenção e necessitarem de concentrações inferiores a 1% p/p da fase aquosa, muito inferior aos 20-60% necessários quando se utiliza inibidores termodinâmicos (Kelland, 2009). Assim, estes inibidores podem economizar custos se comparados aos THIs, caso se mostrem adequados às condições operacionais.

Os antiaglomerantes são a classe de inibidores de baixa dosagem com maior eficiência na prevenção de tamponamentos de hidrato quando se considera a redução da temperatura de operação (Kelland, 2009). Estes inibidores não previnem a formação de hidratos, mas evitam sua aglomeração e conseqüentemente a deposição nas linhas, tubulações e equipamentos, permitindo que as partículas de hidrato sejam transportadas juntamente com o fluido. Antiaglomerantes para a fase líquida permitem o escoamento destas partículas com a fase de hidrocarbonetos, enquanto antiaglomerantes para fase gasosa dispersam as partículas no excesso de água.

Um dos mecanismos de atuação deste inibidor envolve a ação de surfactantes que formam uma emulsão de água em óleo, de modo que a água se mantenha dispersa em pequenas gotas, e nelas as partículas de hidratos, que assim não têm contato físico e não se aglomeram (Kelland, 2009). O outro mecanismo realizado pelos AA faz uso de surfactantes como aminas quaternárias, como exemplo temos a figura 3, em que a molécula possui uma ponta de sua cadeia com grande afinidade pelo hidrato, e a outra hidrofóbica. Desta forma o surfactante adere às partículas de hidrato no início de sua formação. Quando moléculas suficientes estão presentes na superfície da partícula, esta se torna hidrofóbica, seu crescimento é interrompido e ela é facilmente solúvel na fase de hidrocarbonetos (Kelland, 2009).

Figura 3– Exemplos de estruturas de aminas quaternárias utilizadas em antiaglomerantes.



Fonte: Kelland (2009).

Além dos mecanismos apresentados, existem também técnicas de inibição por métodos híbridos com misturas de inibidores em diferentes quantidades (Sohn *et al.*, 2015). O poder relativo de inibição RIP (Relative Inhibition Power) é definido em Koh *et al.* (2002), como sendo:

Equação 2

$$RIP = \frac{\text{End point with inhibitor} - \text{end point without inhibitor}}{\text{End Point without inhibitor}}$$

Fonte: Koh *et al.* (2002)

O cálculo do RIP pode ser um importante parâmetro na escolha da melhor estratégia de inibição para o processo (Koh *et al.*, 2002).



### 3. TRANSPORTES

Diferentes tipos de sistemas são utilizados para o transporte de cargas no mundo. Os modais podem ser ferroviário, rodoviário, hidroviário, dutoviário e o aéreo. A escolha do sistema deve satisfazer as necessidades logísticas e econômicas, as preocupações com a segurança patrimonial, ambiental e humana. Para transporte de inibidores de hidratos é muito comum à utilização de transporte Multimodal, ou seja, uma combinação de vários sistemas de transporte.

#### 3.1 Modal Ferroviário

O modal Ferroviário foi implantado no Brasil para atender à necessidade de exportar produtos primários do interior até as regiões portuárias (Barat, 2007). Posteriormente, foi considerado insuficiente devido à rápida industrialização que resultou em um aumento do fluxo de mercadorias e a dificuldade de unificar as regiões exportadoras brasileiras. Com o tempo houve decadência do sistema ferroviário. Porém, no final dos anos 40 e 50 este modal passou a ser visto como fator de estímulo à expansão do PIB (Produto Interno Bruto), sendo alvo de diversos investimentos para modernização do sistema. Atualmente a malha ferroviária brasileira é dividida em concessões e é quase toda privatizada.

A malha ferroviária passa por diversas regiões portuárias do Brasil que são utilizadas para suprir plataformas de exploração de petróleo como a Bacia de Santos e a Bacia de Campos. Porém, o transporte ferroviário apresenta-se precário em diversas regiões do país, especialmente na região norte. Um mapa do sistema ferroviário brasileiro atual é apresentado na figura 4.

No setor ferroviário existem boas possibilidades para aumento da produtividade e da qualidade dos serviços logísticos, investimentos e novas políticas socioeconômicas (Novaes *et al.*, 2006). O modal ferroviário apresenta um menor custo em comparação com o rodoviário (Gonçalves, D'Agosto, 2010) além de possuir maior capacidade de carga. Porém tem como desvantagem a dependência de outros modais. Em se tratando de riscos, o transporte ferroviário apresenta menor probabilidade de acidentes, roubos e furtos em comparação com o transporte rodoviário (Gonçalves e D'Agosto, 2010). Diversos especialistas consideram o transporte ferroviário como sendo o mais viável para transporte de grande volume de carga para distâncias maiores.

Figura 4 - Malha ferroviária brasileira.



Fonte: ANTF (2014)

### 3.2 Modal Rodoviário

O aumento no uso deste modal no Brasil ocorreu entre 1945 e 1980 devido à degradação de outros meios de transporte e a estagnação do setor portuário (Barat, 2007). Com uma facilidade de adaptação às exigências da demanda, melhor integração do território nacional, menor tempo de maturação e um menor custo na implantação por quilômetro, este modal substituiu rapidamente outros sistemas. A maior oferta de transporte é um fator determinante para o maior uso do transporte rodoviário na matriz de transporte de carga geral (Gonçalves *et al.*, 2014)

No Brasil, muitas rodovias se apresentam em estado precário (Novaes *et al.*, 2006). O departamento nacional de infraestrutura de transportes (DNIT) registrou 93.066 acidentes com veículos de carga em todo o Brasil no ano de 2011. O Sistema Rodoviário brasileiro também é marcado por um alto índice de roubos e furtos. A Associação Brasileira de Transportes de Carga (ABTC) divulgou que, em 2009, 13,5 mil casos de roubos de cargas foram registrados nas estradas brasileiras. Porém o setor rodoviário apresenta vantagens em relação à agilidade no transporte, ampla oferta de empresas e maior alcance em comparação com o modal ferroviário.

### 3.3 Modal Hidroviário

O transporte marítimo não teve um papel fundamental no apoio à industrialização do país. Na segunda metade dos anos 50 foram feitos esforços para a recuperação da navegação, criando-se a FMM (Fundo da Marinha Mercante) visando o desenvolvimento do sistema e da construção naval (Barat, 2007). Atualmente, existem 34 portos públicos, 16 são delegados a estados ou municípios e 18 são administrados diretamente pela Companhia Docas.

O espaço marinho brasileiro compõe-se de 4,5 milhões de quilômetros quadrados de mar territorial, na figura 5 temos os principais portos brasileiros. No Brasil, o sistema ainda é pouco explorado, apresenta baixa oferta de transporte (Novaes *et al.*, 2006) e está sujeito a condição climática. O vazamento da carga, em caso de acidentes, ocasiona problemas ambientais, cuja gravidade depende da carga envolvida no derrame.

O transporte marítimo de carga no Brasil tem como principais vantagens a grande capacidade de carga e baixo custo de transporte, podendo ser realizado em lagos, rios, lagoas navegáveis e pelo mar. Em contrapartida, é considerado como sendo lento. É o principal modal para o suprimento de ambientes *offshore* de campos de exploração de petróleo, sendo, em muitos casos, o final do sistema Multimodal. Na figura 6 podemos observar como é realizado o abastecimento de plataformas *offshore*, a operação é sujeita a agitação do mar e a habilidade de operação do guindaste. Na tabela 2 pode-se observar a oferta de embarcações para suprimentos de plataformas. A navegação de apoio marítimo é realizada para o apoio logístico a embarcações e instalações em águas territoriais nacionais e na Zona Econômica, que atuam nas atividades de pesquisa e lavra de minerais e hidrocarbonetos (ANTAC, 2006). Na tabela 3 temos oferta de embarcações para plataformas marítimas de apoio portuário. Navegação de Apoio Portuário – A realizada exclusivamente nos portos e terminais aquaviários, para atendimento a embarcações e instalações portuárias (ANTAC, 2006).

Figura 5 - Principais portos do Brasil.



Fonte: Ministério dos Transportes (2015).

Figura 6 - Abastecimento de plataforma *offshore*



Fonte: *Offshore Energy Today* (2013).

Tabela 2– Frota registrada na navegação de apoio marítimo por tipo de embarcação.

| <i>Tipo da Embarcação</i>           | <i>Quantidade de Embarcações</i> | <i>%</i> |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------|
| BALSA                               | 31,00                            | 5,51     |
| BARCAÇA                             | 18,00                            | 3,20     |
| BOTE                                | 12,00                            | 2,13     |
| CARGA GERAL                         | 5,00                             | 0,89     |
| CATAMARÃ                            | 2,00                             | 0,36     |
| CHATA                               | 2,00                             | 0,36     |
| FLUTUANTE                           | 1,00                             | 0,18     |
| GRANELEIRO                          | 1,00                             | 0,18     |
| LANCHA                              | 52,00                            | 9,24     |
| OUTRAS EMBARCAÇÕES                  | 7,00                             | 1,24     |
| PASSAGEIRO/CARGA GERAL              | 1,00                             | 0,18     |
| PASSAGEIROS                         | 1,00                             | 0,18     |
| PETROLEIRO                          | 2,00                             | 0,36     |
| REBOCADOR/EMPURRADOR                | 219,00                           | 38,90    |
| SUPRIDORES DE PLATAFORMAS MARÍTIMAS | 205,00                           | 36,41    |
| TRAINEIRA                           | 4,00                             | 0,71     |
| Total Geral                         | 563,00                           | 100,00   |

Fonte: ANTAQ (2013).

Tabela 3- Frota registrada na navegação de apoio portuário por tipo de embarcação.

| <i>Tipo da Embarcação</i>                    | <i>Quantidade de Embarcações</i> | <i>%</i> |
|--|----------------------------------|----------|
| BALSA  | 141                              | 10,39    |
| BARCAÇA                                      | 49                               | 3,61     |
| BOTE   | 83                               | 6,12     |
| CÁBREA                                       | 7                                | 0,44     |
| CARGA GERAL                                  | 18                               | 1,33     |
| CATAMARÃ                                     | 2                                | 0,15     |
| CHATA  | 49                               | 3,61     |
| DRAGA  | 4                                | 0,29     |
| FERRY BOAT                                   | 9                                | 0,66     |
| FLUTUANTE                                    | 68                               | 5,01     |
| GASES LIQUEFEITOS                            | 1                                | 0,07     |
| GRANELEIRO                                   | 7                                | 0,52     |
| LANCHA                                       | 443                              | 32,57    |
| OUTRAS EMBARCAÇÕES                           | 42                               | 3,10     |
| PASSAGEIRO/CARGA GERAL                       | 14                               | 1,03     |
| PASSAGEIROS                                  | 1                                | 0,07     |
| PESQUISA                                     | 1                                | 0,07     |
| PETROLEIRO                                   | 7                                | 0,52     |
| PORTA CONTEINER                              | 1                                | 0,07     |
| REBOCADOR/EMPURRADOR                         | 387                              | 27,78    |
| SAVEIRO                                      | 1                                | 0,07     |
| SUPRIDORES DE PLATAFORMAS MARÍTIMAS (SUPPLY) | 13                               | 0,81     |
| TRAINEIRA                                    | 22                               | 1,69     |
| T O T A L                                    | 1.370                            | 100,00   |

Fonte: ANTAC (2013).

### 3.4 Modal Aéreo

No Brasil, desde 1941, o sistema nacional de aviação civil funcionou de maneira centralizada, vinculado inicialmente ao Ministério da Aeronáutica. De acordo com Barat, (2007) grande proliferação de empresas aéreas ocorreu nos anos 50 e 60, porém em um ambiente altamente competitivo. Nos anos 90, a Política de Flexibilização da Aviação Comercial representou uma significativa reforma regulatória no setor, implementada em três rodadas a partir de 1993, e culminou na total desregulação de preços pelo então Departamento de Aviação Civil (DAC), em 2001 (Oliveira, Ferreira e Silva, 2011). Os dez primeiros anos da liberalização econômica do transporte aéreo nacional (1993-2002) foram cruciais para a maior popularização do modal observada a partir de 2005, e que levou o País a alcançar taxas recordes de crescimento setorial no início de 2010 (Oliveira, Ferreira e Silva, 2011).

É pouco usado no Brasil, em ambientes *offshore*, para transporte de cargas, pois é um transporte de elevado custo. Os custos com combustível representam uma parcela relevante de seus custos operacionais (Fernandes, Alves e Oliveira, 2014), tornando assim o transporte de cargas muitas vezes inviável.

### 3.5 Logística de suprimentos para plataformas offshore

O transporte de suprimentos para unidades marítimas de produção de petróleo e gás é uma operação desafiadora, pois exige a combinação dos transportes terrestre e marítimo para transportar desde produtos alimentícios frescos até produtos químicos e equipamentos.

O transporte em terra usualmente é realizado pelos fornecedores da empresa responsável pela produção. Estes realizam a entrega diretamente em bases de apoio *offshore*, que são portos especializados em logística de apoio à indústria de óleo e gás, ou em armazéns em áreas próximas ao terminal portuário (retroárea). Como a área portuária possui restrições de armazenamento por conta de seu espaço limitado, uma retroárea muitas vezes é utilizada para centralizar as entregas dos diferentes fornecedores, formando um estoque próximo ao terminal de embarque.

O modal rodoviário é o mais utilizado nesta etapa logística que, pela ausência de ferrovias que acessem as principais bases de apoio *offshore*, muitas vezes se torna a única opção de transporte. As entregas de materiais requerem planejamento, para atender as restritas janelas de entrega das bases de apoio, e ativos dedicados para a operação (Ares, 2013), na figura 7 temos a localização de bases de apoio às regiões Sul-Sudeste.

Após o recebimento da carga pela base de apoio, esta é responsável pelo seu armazenamento e carregamento nas unidades que farão o transporte marítimo. Estas embarcações de apoio *offshore* são denominadas PSV (*Plataform Supply Vessel*). Os PSV só podem transportar as cargas no nível do convés não podendo empilhá-las por questões de segurança de navegação. As cargas não podem ser rotacionadas em função de suas dimensões, são carregadas e descarregadas por guindastes, e não existem restrições de horário de atendimento às plataformas. As PSV podem ficar em viagem, sem regressar ao porto, por um tempo limite máximo de três dias (Arpini, Rosa, Amaral, 2014). As embarcações de apoio representam um elevado custo nesta cadeia, e usualmente são alugadas pelas companhias de petróleo (Aas, 2009).

Figura 7– Principais bases de apoio offshore para atendimento às Regiões Sul-Sudeste.



Fonte: Petrobras (2011) - Adaptado.

As embarcações empregadas no apoio marítimo *offshore* devem possuir grande capacidade de manobra, visando posicionamento próximo as plataformas atendidas. Para tal, elas contam com diversos itens que garantem a estabilidade e segurança na operação de aproximação e manutenção da posição próxima à unidade de destino, como sistemas de posicionamento dinâmico e propulsores laterais (Mattos, 2009).

Sob a ótica logística, a movimentação de cargas entre o PSV e a unidade marítima pode ser considerada bastante complexa, na figura 8 tem-se uma ilustração da movimentação. A operação envolve, através de guindastes, a movimentação dos mais diversos tipos de cargas, regras de atendimento, restrições operacionais e de SMS (Segurança, Meio Ambiente e Saúde). Além disto, a operação está sujeita a uma série de variáveis de elevada incerteza, co-

mo condições meteorológicas, riscos operacionais e ambientais nas unidades marítimas, entre outras (Petrobras, 2009).

Figura 8– Atendimento de PSV a uma unidade marítima.



Fonte: Lima (2008).

Os produtos químicos utilizados em plataformas de produção de petróleo para inibição de hidratos são usualmente líquidos, o que facilita o transporte, manuseio e principalmente a utilização dos mesmos nos sistemas de produção. Estes podem ser enviados em tanques metálicos de volumes entre 1,5 e 10 m<sup>3</sup> ou em granel líquido.

Os tanques metálicos são as principais embalagens destes produtos químicos. Entre suas vantagens, estão a versatilidade, e a possibilidade do transporte de diversos produtos diferentes no mesmo PSV. Em contrapartida, esta embalagem requer uma logística reversa, relativa ao retorno dos tanques vazio, e seu processamento para reutilização.

O envio de químicos em granel líquido para unidades *offshore* requer ativos dedicados, como caminhões e navios apropriados para este tipo de carga, e sistema de bombeamento no terminal portuário. Assim, o transporte em granel é economicamente viável apenas para produtos de alto consumo na unidade de produção, como inibidores termodinâmicos de hidratos, por exemplo, para que o grande volume de entrega e a economia com locação de tanques compense o frete exclusivo para um produto. Além da questão econômica, a utilização da



carga em granel pode trazer significativos ganhos em segurança e tempo de operação, visto que economiza grande quantidade de movimentação de carga suspensa, considerada atividade de alta periculosidade.

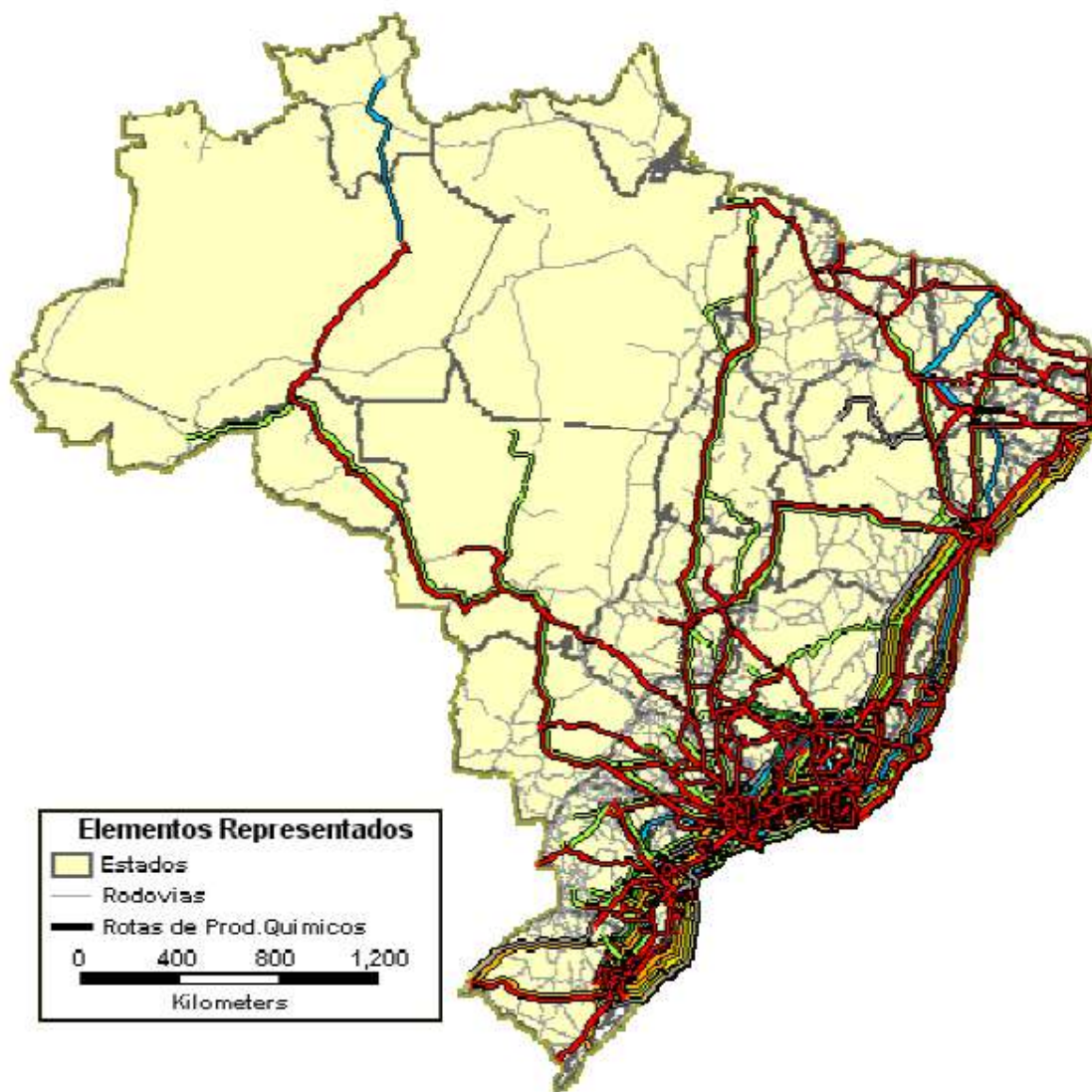
O transporte de produtos químicos, tanto em terra quanto em mar, deve atender a todos os requerimentos dos órgãos reguladores competentes. As regulamentações de transporte têm como objetivo controlar e garantir a segurança na movimentação de produtos muitas vezes perigosos à saúde e ao meio ambiente.

### 3.6 Transporte Rodoviário de Cargas Perigosas

O primeiro trecho do transporte do produto para a plataforma de petróleo em geral é feito por rodovias, que no Brasil são amplas e tal modal é bastante versátil. De acordo com a CNT (Confederação Nacional do Transporte), são pelas rodovias brasileiras que mais da metade do transporte de cargas do país é feita. Na figura 9 estão as principais rotas de produtos perigosos em rodovias brasileiras. Nota-se que boa parte delas está localizada no eixo sudeste e perto da costa brasileira, o que facilita o transporte do etanol e do metanol para as principais bases de apoio *offshore*, localizadas no RJ, ES e SC, para depois serem transportados para as plataformas por via marítima.

De acordo com Torrero (2013), a legislação do transporte de cargas perigosas em rodovias brasileiras é feita por diferentes órgãos do governo que atuam em conjunto para tornar possível o transporte rodoviário seguro de produtos perigosos. Dentre os órgãos pode-se citar o Ministério dos Transportes, representado pelo GEIPOT (Empresa Brasileira de Planejamento de Transportes), o DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes) e a ANTT (Agência Nacional de Transportes Terrestres). Estes órgãos, além de outras atribuições, são responsáveis pela pesquisa e elaboração de regulamentações dos modais ferroviário e rodoviário brasileiros.

Figura 9– Principais rotas de transporte de cargas perigosas em território brasileiro.

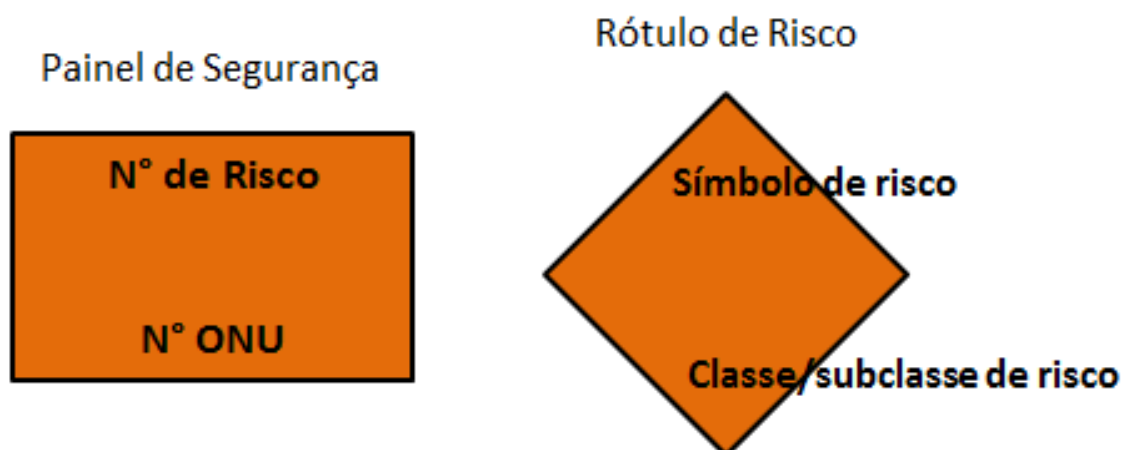


Fonte: Margarida (2008).

Os produtos perigosos no Brasil tem sua regulamentação de transporte, tanto rodoviário quanto ferroviário, regida pela Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT). A ANTT estabelece os padrões necessários para a movimentação desse tipo de carga no Brasil através da Resolução 420, de 12 de fevereiro de 2004. Tal resolução estabelece a identificação visual da carga. Os veículos transportadores das cargas perigosas devem seguir as regulamentações vigentes e adotar identificações conforme o produto de transportam. A identificação visual dos riscos ocorre com a colocação de “rótulos de risco” e “painéis de segurança”. O painel de segurança deve possuir o número de risco e o número da ONU, enquanto o rótulo de

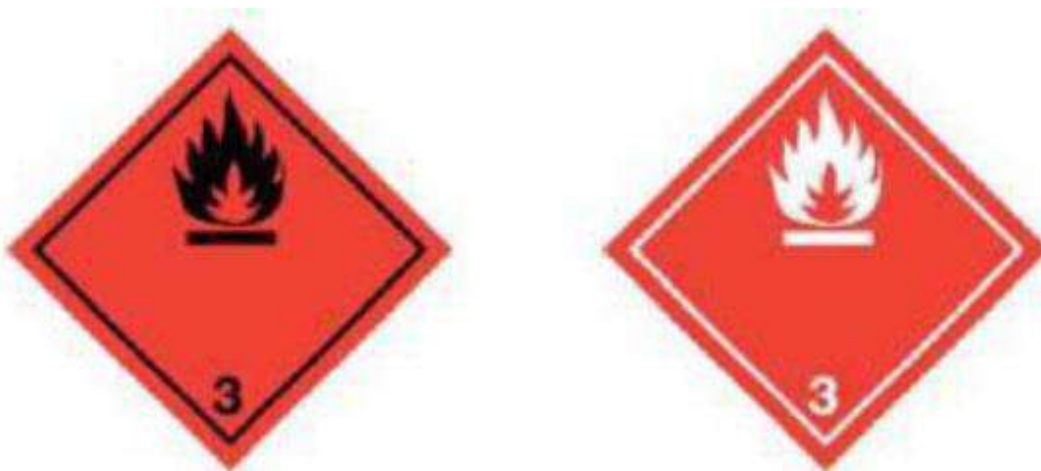
risco deve apresentar o símbolo de risco e a classe ou subclasse de risco, conforme mostrado na figura 10 e na figura 11.

Figura 10 - Painel de Segurança e Rótulo de Risco.



Fonte: Torreno (2013).

Figura 11– Rótulo de Risco para transporte de líquidos inflamáveis.



Fonte: Torreno (2013).

### 3.7 Transporte Marítimo de Cargas Perigosas

O último trecho do transporte a ser realizado em geral ocorre por via marítima, da costa até a plataforma de petróleo. Tal transporte também deve seguir as normas e procedimentos de segurança cabíveis.

De acordo com o art. 23 da lei 10.233/01, de 5 de junho de 2001, constituem a esfera de atuação da Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAQ) o transporte marítimo de cargas especiais e perigosas no Brasil. O art. 27 da mesma lei estabelece que seja de responsabilidade da ANTAQ estabelecer padrões e normas técnicas relativas às operações de tal tipo de transporte.

Pela resolução nº 2.239 da ANTAQ, publicada em 15 de setembro de 2011, é pré-requisito essencial para a segurança do transporte e do manuseio de cargas perigosas a apropriada identificação, acondicionamento, etiquetagem, empacotamento e documentação, observadas as características de cada produto e seu regramento pela legislação nacional e internacional. Na figura 12 temos diversas placas de identificação a serem usadas de acordo com o produto a ser transportado. Tal regra foi estabelecida pelo atual Código IMDG, adotado pela Res. MSC. 122(75) e tornou-se obrigatória a partir de Janeiro de 2004. As substâncias perigosas são divididas em várias classes de acordo com sua periculosidade diante ao meio ambiente e a todos os seres que podem ser prejudicados. Elas são classificadas de 1 a 9, conforme tabela 4.

De acordo com a classe, subclasse e grupo de embalagem do produto a ser transportado, a ANTAQ determina na resolução nº 2.239 que sejam respeitadas as seguintes normas citadas e as restrições de armazenagem, para que a carga possa ser corretamente movimentada e/ou armazenada nos Terminais, Pátios e Armazéns de Contêineres sob a jurisdição da Autoridade Portuária.

Seguindo a classificação do código IMDG, o etanol e o metanol são classificados como Classes 2 e 3. Na tabela 4 podemos identificar as recomendações de trânsito dos produtos citados. No anexo I da resolução nº 2.239 da ANTAQ existem procedimentos recomendados para o manuseio e transporte dos produtos de cada classe nos Terminais, Pátios e Armazéns de Contêineres sob a jurisdição da Autoridade Portuária, conforme anexo I, resolução nº 2.239, ANTAQ.

Tabela 4 – Divisão de Classes e Subclasses para produtos perigosos.

| Classe  | Subclasse  |
|---|--|
| Classe 1: Explosivos  | 1.1 Substâncias e artigos que tem riscos de explosão.  |
|   | 1.2 Substâncias e artigos que possuem risco de projeção mas não de explosão.   |
|   | 1.3 Substâncias e artigos cujos possuem risco inflamável e um menor perigo de explosão e projeção, mesmo não tendo uma massa explosiva de risco. |
|   | 1.4 Substâncias e produtos cujos não representam risco significativo.  |
|   | 1.5 Substâncias bastantes insensíveis cujas têm uma massa explosiva de risco.  |
|   | 1.6 Artigos extremamente insensíveis cujos não possuem uma massa explosiva de risco.   |
| Classe 2: Gases   | 2.1 Gases inflamáveis  |
|   | 2.2 Gases não tóxicos e não inflamáveis.   |
|   | 2.3 Gases tóxicos  |
| Classe 3 : Líquidos inflamáveis   | -  |
|   | 4.1 Sólidos inflamáveis e substâncias autorreativas.   |
| Classe 4: Sólidos inflamáveis, substâncias que podem ocasionar combustão espontânea e substâncias que, em meio aquoso, podem emitir gases inflamáveis | 4.2 Substâncias responsáveis por combustão espontânea.   |
|   | 4.3 Substâncias que, com o contato da água, emitem gases inflamáveis.  |
|   | 5.1 Substâncias oxidantes.   |
|   | 5.2 Peróxidos orgânicos.   |
|   | 6.1 Substâncias tóxicas.   |
| Classe 5: Substâncias oxidantes e peróxidos orgânicos.  | 6.2 Substâncias Infeciosas.  |
|   | -  |
| Classe 6: Substâncias infectantes e tóxicas   | -  |
|   | -  |
| Classe 7: Material Radioativo.  | -  |
| Classe 8: Substâncias Corrosivas.   | -  |
| Classe 9: Diversas substâncias e artigos perigosos.   | -  |

Fonte: ANTAQ (2011).

Figura 12– Placas de identificação do carregamento marítimo de mercadorias perigosas.



Fonte: IMDG Code (2002).

A Marinha do Brasil também possui controle sobre o transporte aquaviário nas águas nacionais. Cabe à Diretoria de Portos e Costas (DPC) a elaboração de normas para tráfego e permanência das embarcações nas águas sobre jurisdição nacional. Para tanto, a DPC publica as Normas da Autoridade Marítima (NORMAM).

Tabela 5– Recomendações de trânsito de produtos perigosos.

| CLASSES   | SUBCLASSES  | CRITÉRIOS  |
|---|---|--|
| 1 - EXPLOSIVOS                                    | 1.1; 1.2; 1.3; 1.4; 1.5 e 1.6                     | Embarque ou Desembarque direto.  |
| 2 - GASES   | 2.1 e 2.3   | Embarque ou Desembarque direto   |
| 3 – INFLAMÁVEIS LÍQUIDOS                          |   | Embarque ou Desembarque direto   |
| 4 - SÓLIDOS INFLAMÁVEIS                           | 4.1; 4.2 e 4.3 – Grupo de embalagem I             | Embarque ou Desembarque direto   |
|   | 4.1; 4.2 e 4.3 – Grupo de embalagem II            | Quando em contêiner, sem desova no Porto, poderá ser armazenado em função das condições disponíveis do Terminal, a critério da Autoridade Portuária.               |
|   | 4.1; 4.2 e 4.3 – Grupo de embalagem III           | Poderá ser armazenado.   |
| 5 – OXIDANTE E PERÓXIDO                           | 5.1 e 5.2 – Grupo de embalagem I                  | Embarque ou Desembarque direto   |
|   | 5.1 e 5.2 – Grupo de embalagem II                 | Quando em contêiner, sem desova no Porto, poderá ser armazenado em função das condições disponíveis do Terminal, a critério da Autoridade Portuária.               |
| 6 – SUBSTÂNCIAS VENENOSAS (TÓXICAS) E INFECTANTES | 6.2 – Infectante Grupos de embalagem I, II e III. | Embarque ou Desembarque direto   |
|   | 6.1 – Veneno Grupo de embalagem I.                | Embarque ou Desembarque direto   |
|   | 6.1 – Veneno Grupo de embalagem II                | Quando em contêiner, sem desova no Porto, poderá ser armazenado em função das condições disponíveis do Terminal, a critério da Autoridade Portuária.               |
|   | 6.1 – Veneno Grupo de embalagem III               | Poderá ser armazenado.   |
| 7 - RADIOATIVOS                                   |   | Embarque ou Desembarque direto com autorização da CNEN e presença de Supervisor de Proteção Radiológica devidamente credenciado, conforme a Norma 3.03 da CNEN.    |
| 8 - CORROSIVOS                                    | Grupo de embalagem I                              | Quando em contêiner, sem desova no Porto, poderá ser armazenado em função das condições disponíveis do Terminal, a critério da Autoridade Portuária.               |
|   | Grupo de embalagem II                             |  |
|   | Grupo de embalagem III                            |  |
| 9 – SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS DIVERSAS                |   | Embarque ou Desembarque direto ou armazenagem no Porto em função de suas características, das condições disponíveis do Terminal a critério da Autoridade Portuária |
| CARGAS PERIGOSAS REFRIGERADAS                     |   | Embarque ou Desembarque direto.  |

Fonte: ANTAQ (2011).

A NORMAM 29 disciplina o transporte de cargas perigosas embaladas, sólidas perigosas a granel, de substâncias líquidas nocivas a granel, de gases liquefeitos a granel, de com-

bustível nuclear irradiado embalado, plutônio e resíduo de alto nível de radioatividade. No caso estudado (transporte de etanol e metanol) trata-se do transporte de substâncias líquidas nocivas a granel. Para tal a NORMAM 29 cita a IBC Code (*International Bulk Chemical Code*) como referência para o condicionamento e transporte marítimo das cargas perigosas.

Em caso de um incidente envolvendo a perda ou a probabilidade de perda para o mar de uma carga perigosa, a NORMAM 29 evidencia que tal fato deverá ser informado imediatamente à jurisdição da área onde tenha ocorrido o incidente, bem como às demais autoridades competentes. No caso de acidentes com substâncias não radioativas, o órgão ambiental responsável deve ser alertado.



#### 4. ANÁLISE DE RISCO

O processo de análise de risco é fundamental para determinação de medidas mitigadoras e preventivas. Diversos métodos para análise de risco estão atualmente disponíveis na literatura. Os métodos se dividem basicamente em dois grandes grupos: métodos quantitativos, e métodos qualitativos. Os métodos qualitativos não fazem uso de dados numéricos ou estatísticas, sendo mais baseados em fatores subjetivos, como a experiência profissional. Exemplo de métodos qualitativos são o HAZOP, HAZID ou APR (Análise preliminar de risco). O processo de análise quantitativa de risco tem como objetivo analisar numericamente a probabilidade de cada evento acidental e suas consequências. Os métodos fazem uso de diversos dados experimentais, modelos fenomenológicos e consulta a bases históricas.

Risco é definido como sendo o produto da severidade pela probabilidade de ocorrência de um evento perigoso (Hyatt, 2003). A aceitabilidade do risco é um critério subjetivo, que consiste em uma forma de diferenciar os riscos aceitáveis dos que devem ser reduzidos ou até evitados. A tolerância ao risco pode variar de acordo com o profissional, empresa, mercado, país, etc.

Para riscos aceitáveis usualmente não se faz uso de medidas de prevenção ou mitigação. Porém, para o caso de riscos não aceitáveis são necessárias medidas para minimização do evento. A redução no risco pode ser na severidade (medidas de remediação, planos de emergência) ou na probabilidade (modificação de processo, treinamento, fiscalização).

Conforme mencionado, o APR é um método simples para análise de risco qualitativa. Este método visa identificar situações de risco para que seja possível elaborar medidas de prevenção, planos de emergência e medidas mitigadoras. O APR é realizado em forma de tabela com as seguintes colunas:

Tabela 6– Colunas do APR

| Perigo | Causa | Efeito | Modo de detecção | Severidade | Probabilidade | Risco | Medidas |
|--------|-------|--------|------------------|------------|---------------|-------|---------|
|--------|-------|--------|------------------|------------|---------------|-------|---------|

Fonte: Vaz (2015).

A coluna “perigo” tem a função de identificar quais situações devem ser analisadas, por exemplo, grande vazamento, médio vazamento, liberação de gás inflamável. A coluna “causa” indica qual evento nos direciona para o perigo, por exemplo, o grande vazamento pode ser causado por erro de operação ou por uma fratura de um duto. A coluna “efeito” indica que o

mesmo perigo pode possuir diversos efeitos, por exemplo, um vazamento de líquido tóxico pode causar contaminação do solo ou ocasionar na formação de uma nuvem de gás tóxico. Os modos de detecção são aqueles que podemos utilizar para determinar a ocorrência de cada evento. A severidade e probabilidade são critérios definidos pelo autor da análise para qualificação do risco em questão. A coluna “risco” pode ser finalmente, determinada através da combinação entre a severidade e a probabilidade. A seção das “medidas” é onde são determinadas ações para mitigar ou prevenir cada um dos perigos apresentados no APR.

#### 4.1 Categorias de severidade e probabilidade

Como já mencionado, o APR faz uso de categorias de severidade e categorias de probabilidade. A severidade pode ser baseada em danos à imagem da empresa, danos ambientais, danos em equipamentos ou danos às pessoas locais ou externas à empresa. A escolha dos critérios para determinação dos níveis depende do autor da análise.

O critério de frequência também é arbitrário e pode ser avaliado de diversas maneiras, como dados históricos de plantas existentes, por análise de árvore de falhas ou pela avaliação dos dados de taxa de falha de componentes do sistema (Hyatt, 2003).

As categorias de acordo com Stolzer, Halford e Goglia (2011):

Tabela 7– Categorias de Probabilidade.

| Probabilidade de Ocorrência | Codificação | Definição                                  |
|-----------------------------|-------------|--|
| Frequente                   | A           | Provável de ocorrer muitas vezes.          |
| Ocasional                   | B           | Provável de ocorrer algumas vezes.         |
| Remota                      | C           | Improvável, mas possível de ocorrer.       |
| Improvável                  | D           | Muito improvável de ocorrer.               |
| Extremamente Improvável     | E           | Quase inconcebível a ocorrência do evento. |

Fonte: Stolzer, Halford e Goglia (2011).

Tabela 8– Categorias de Severidade

| Severidade          |           |  |
|---------------------|-----------|--|
| Nível de severidade | Categoria | Definição  |
| Catastrófico        | 5         | Equipamento destruído, inúmeras mortes.  |
| Perigoso            | 4         | Grande redução das margens de segurança, sofrimento físico ou aumento na carga de trabalho que os operadores não podem executar suas tarefas com precisão ou completamente. Ferimentos graves ou morte de certo número de pessoas. Danos ao equipamento.                                 |
| Alto                | 3         | Redução significativa das margens de segurança. Redução na capacidade dos operadores de lidar com condições adversas de operação, como resultado de um aumento na carga de trabalho ou como resultado das condições que comprometem a sua eficiência. Incidente grave. Lesões corporais. |
| Baixo               | 2         | Incômodo. Limitações de uso. Utilização de procedimentos de emergência. Incidente secundário.  |
| Desprezível         | 1         | Pequenas consequências   |

Fonte: Stolzer, Halford e Goglia (2011).

Stolzer, Halford e Goglia (2011) utilizam cinco níveis para a probabilidade definidos de A (mais provável) até E (menos provável).

Em Nolan (2008) o autor também utiliza cinco níveis de severidade, sendo o nível 1 o mais desprezível e o nível 5 o mais perigoso, porém faz uso de mais critérios para a definição da severidade. O autor utiliza critérios de danos às pessoas, danos às instalações, impacto ambiental, perda de produção, interesse da mídia e distúrbios da população vizinha.

As categorias por Nolan (2008):

Tabela 9– Categorias de Severidade.

| Severidade |  |
|------------|--|
| Categoria  | Definição  |
| 1          | Pequenos Ferimentos nos trabalhadores – sem afastamento. Danos às instalações menores que o “valor Base”. Pequeno impacto ambiental (não necessita remediação). Perdas de produção menores que o “valor base”. Sem impacto para áreas externas à empresa. Não causa distúrbio à população. Não gera interesse na mídia.  |
| 2          | Lesões com afastamento nos trabalhadores. Danos a propriedades superando até 20 vezes o "valor base". Moderado impacto ambiental (remediação em até uma semana). Perda de produção de até 20 vezes o "valor base". Pequeno distúrbio na população vizinha (odor, ruído). Possível reação negativa da população. Possível Interesse da mídia.   |
| 3          | Lesão permanente em trabalhadores, possível fatalidade. Danos a propriedades superando até 50 vezes o "valor base". Significativo impacto ambiental (remediação em até um mês). Perda de produção de até 50 vezes o "valor base". Médio distúrbio na população vizinha (pode precisar de atendimento).   |
| 4          | Uma fatalidade ou até 4 empregados com lesão permanente. Danos a propriedades superando até 200 vezes o "valor base". Severo impacto ambiental (remediação em até 6 meses). Perda de produção de até 200 vezes o "valor base". Significativo distúrbio na população vizinha, danos às propriedades, lesões ou doenças temporárias. Intensa reação negativa da população. Interesse da mídia nacional.                            |
| 5          | Múltiplas fatalidades ou lesões permanentes. Danos a propriedades superando 200 vezes o "valor base". Extenso impacto ambiental (remediação por mais de 6 meses). Perda de produção superando 200 vezes o "valor base" Severo distúrbio na população vizinha, danos a propriedades, fatalidades ou lesões permanentes. Severa reação negativa da população ameaça a continuação das operações. Interesse da mídia Internacional. |

Fonte: Nolan (2008).

Tabela 10– Categorias de Probabilidade.

| Probabilidade |  |
|---------------|--|
| Categoria     | Definição  |
| 1             | Frequência: nunca até 1 em 1.000.000 anos. Não ocorre na vida útil do processo e não existe relato ou suspeita de já ter ocorrido em algum instante ou algum lugar (em qualquer empresa do mesmo ramo).                      |
| 2             | Frequência: 1 em 1.000.000 anos até 1 em 10.000 anos. Eventos como esse são pouco prováveis de ocorrer, mas existe relato histórico de já ter ocorrido em algum instante ou algum lugar (em qualquer empresa do mesmo ramo). |
| 3             | Frequência: 1 em 10.000 anos de até 1 em 1.000 anos. É possível de ocorrer em algum local da empresa durante a vida útil da planta (não necessariamente na planta em estudo).  |
| 4             | Frequência: 1 em 1.000 anos até 1 em 100 anos. É quase certo de ocorrer em algum local da empresa durante a vida útil da planta (não necessariamente na planta em estudo).   |
| 5             | Frequência: 1 em 100 anos ou mais. Já ocorreu em algum lugar da empresa, ou é provável de ocorrer na própria planta em estudo.   |

Fonte: Nolan (2008).

Percebe-se que os critérios de probabilidade são definidos de uma maneira mais quantitativa, através de uma estimativa de frequência em anos e, até mesmo, usando como base o histórico do processo em qualquer empresa do ramo. Nolan (2008) também faz uso de cinco classes de frequência, que vão de 1 (mais improvável) até 5 (mais frequente).

#### 4.2 Matriz de risco

A matriz de risco é uma ferramenta que auxilia na ilustração e determinação da aceitabilidade de um determinado de risco a fim de verificar a necessidades de medidas contra o mesmo.

Tabela 11– Matriz de risco.

|            |   | Severidade |     |     |     |     |
|------------|---|------------|-----|-----|-----|-----|
|            |   | 1          | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Frequência | E | RAM        | RAM | RI  | RI  | RI  |
|            | D | RA         | RAM | RAM | RI  | RI  |
|            | C | RA         | RA  | RAM | RAM | RI  |
|            | B | RA         | RA  | RA  | RAM | RAM |
|            | A | RA         | RA  | RA  | RA  | RAM |

Fonte: Stolzer, Halford e Goglia (2011).

A matriz de risco de Stolzer, Halford, Goglia (2011), tabela 11, exhibe como pode ser feita a definição de aceitabilidade. O RA (Risco aceitável) indica as situações que não necessitam ser alvo de medidas. O RAM (risco aceitável com mitigação) indica os riscos que devem ser encarados com maior cautela que o RA e devem ter seu nível diminuído através de medidas mitigadoras e preventivas. O RI (risco inaceitável) é a situação que apresenta maior preocupação e deve ser devidamente avaliada e necessita que seu risco seja reduzido através de medidas ou uma drástica mudança no processo, por exemplo, extinguir a utilização de metanol para prevenção de hidratos.

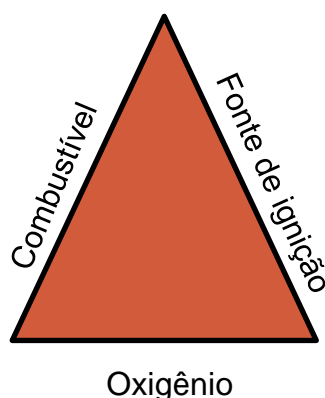
#### 4.3 Incêndios

No transporte de fluidos inflamáveis a ocorrência de incêndios precisa ser considerada. Os tipos de incêndios com maior probabilidade de ocorrência durante o transporte e armazenamento de líquidos inflamáveis ou combustíveis são o incêndio em poça, incêndio em jato e incêndio em nuvem. O incêndio em poça é quando ocorre queima formação e ignição de uma

piscina de líquido inflamável. O incêndio em jato ocorre quando há ignição de vazamento em um sistema pressurizado, por exemplo, liberação de gás inflamável por uma válvula de alívio e posterior ignição. O incêndio em nuvem ocorre quando há formação de nuvem inflamável e posterior ignição.

Para que haja fogo precisa-se de combustível, oxigênio (comburente) e uma fonte de ignição (Almirall e Furton, 2004), com exceção do caso onde haja autoignição. Na figura 13, temos o triângulo do fogo que ilustra a combinação de cada componente, em condições adequadas, para a criação de uma chama. A temperatura de autoignição é a temperatura acima da qual existe energia suficiente no ambiente para servir de fonte de ignição (Almirall e Furton, 2004). O metanol apresenta a temperatura de AI (Autoignição) de 470°C e o etanol de 361°C, por isso, durante o presente trabalho não será considerada a possibilidade de autoignição dos produtos líquidos envolvidos.

Figura 13– Triângulo do fogo.



Os líquidos em geral podem ser classificados como “combustíveis” ou “inflamáveis”. Um líquido que apresenta ponto de fulgor de 100°F (37,8°C) ou mais é considerado “líquido combustível” (NFPA, 2015). Líquidos que apresentem ponto de fulgor abaixo de 100°F (37,8°C) são considerados “líquidos inflamáveis” (NFPA, 2015). O metanol apresenta ponto de fulgor de 15,6°C, e o etanol apresenta ponto de fulgor de 14°C. Logo, ambos os líquidos considerados no presente trabalho são classificados como “líquidos inflamáveis”.

Na mistura de combustível e oxigênio existem dois limites para a ocorrência de fogo, tem-se o limite inferior de explosividade (LIE) e o limite superior de explosividade (LSE). Na tabela 12 temos os limites para o metanol e o etanol. Os limites determinam uma faixa de concentração no ar, expressa em percentual volumétrico, que torna a mistura inflamável (Al-

mirall e Furton, 2004). Dessa forma, uma mistura com alta concentração, acima do LSE, de combustível não há fogo, mesmo com uma fonte de ignição. O mesmo acontece para concentrações de combustível abaixo do LIE. Líquidos que possuem LIE muito baixos são muito suscetíveis ao fogo, ou seja, é necessária uma baixa concentração de combustível no ar para formação de mistura de inflamável.

Tabela 12– Limites de Explosividade do Etanol e Metanol.

| Produto    | LIE (%) | LSE (%) |
|------------|---------|---------|
| Etanol p.a | 3,3     | 19,0    |
| Metanol    | 6,7     | 36,0    |

Fonte: Matheson (2008).

#### 4..3.1 Transferência de calor

O calor se propaga por três mecanismos: condução, convecção e radiação. A condução pode ser vista como a transferência de energia das partículas mais energéticas para as menos energéticas devido às interações entre partículas (Incropera, 2008). A convecção é a transferência de calor de um fluido em movimento e uma superfície, estando os dois em diferentes temperaturas (Incropera, 2008). A radiação é definida como sendo a energia emitida pela matéria, na forma de onda, que se encontra a uma temperatura diferente de zero absoluto (Incropera, 2008). Para o caso de incêndios de líquidos inflamáveis a radiação é muito relevante, podendo promover ignição de objetos afastados das chamas.

#### 4..3.2 BLEVE

No transporte de líquidos inflamáveis em tanques o risco de um BLEVE é crível e pode ser frequente se não for devidamente estudado e prevenido. Na figura 14, podemos ver o início de uma situação que terminará em um BLEVE, conforme o recipiente é aquecido o líquido começa a se vaporizar, o nível de líquido dentro do recipiente diminui e a pressão dentro do recipiente aumenta até que é necessário que uma válvula de alívio se abra para liberação do vapor inflamável. No início, o calor aquecia a parede do recipiente que, por estar em contato com o líquido, transferia calor ao líquido. Após redução do nível de líquido, não há mais troca de calor com a parede (figura 15). No final, a parede do recipiente esquenta, conseqüentemente, colapsa, o vapor pressurizado dentro recipiente é liberado bruscamente cau-



sando uma onda de choque e uma explosão, esse fenômeno é conhecido como BLEVE. O efeito granada é de extrema relevância, como se pode ver na figura 16, partes dos recipientes são arremessadas, apresentando riscos severos no BLEVE.

Figura 14– Tanque com líquido inflamável aquecido por uma chama.

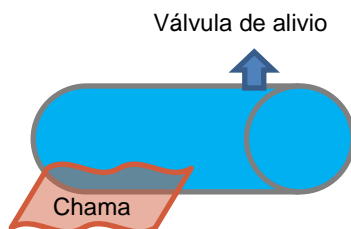


Figura 15– Instantes antes do BLEVE.

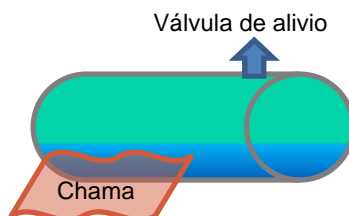


Figura 16– Efeito Granada



Fonte: Vaz (2015).

#### 4.4 Toxicologia e índices toxicológicos

A utilização de produtos químicos durante a exploração e produção de petróleo é fundamental, contudo muitos desses produtos apresentam riscos tóxicos inerentes. Na determinação das características toxicológicas dos produtos químicos envolvidos, os índices toxicológicos são utilizados para diferenciar o risco envolvido ao contato, inalação ou ingestão. As informações toxicológicas dos produtos a serem transportados, neste caso o etanol e o metanol, são de fundamental importância para a segurança do processo. Toxicologia é o estudo dos efeitos adversos de um agente químico em um organismo vivo (Casarett e Doull's, 2001). De acordo com o Manual para Atendimento a Emergências (ABIQUIM, 2011) o metanol apresenta toxidez elevada, podendo ser fatal se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. O metanol apresenta também perigo ao ambiente aquático e, no solo, migrará até águas subterrâneas e/ou evaporará rapidamente.

Alguns dos índices toxicológicos de maior relevância para respostas emergenciais envolvendo produtos químicos são: ERPGL (Emergency Response Planning Guidelines Levels), AEGL (Acute Emergency Guideline Levels) e TEEL (Temporary Emergency Exposure Limits).

O ERPGL foi criado pela American Industrial Hygiene Association (AIHA). A AIHA desenvolve diretrizes de resposta de emergência para possíveis emissões de substâncias químicas no ar que possam afetar comunidades e populações vizinhas. Os ERPGLs são normas de exposição a estes agentes químicos. Este índice é empregado como ferramenta para prevenções a acidentes e para avaliar a adequação de planos de resposta a emergências, incluindo planos de resposta de emergência da comunidade e prevenção e mitigação de incidentes (AIHA, 2015).

Os valores ERPGL são divididos em níveis, de acordo com a variação da concentração da substância emitida no ar. Os níveis são o ERPGL-1, ERPGL-2 e ERPGL-3, e cada nível contém uma resposta emergencial e um plano de ação para situação apresentada, conforme descrição que se encontra abaixo, descrita pela AIHA.

O ERPGL-1 corresponde ao valor máximo de concentração do produto químico no ar no qual praticamente todos os indivíduos poderiam ficar até uma hora expostos sem que percebam um odor diferente ou que tenham mais que leves problemas de saúde. O ERPGL-2 corresponde ao valor máximo de concentração do produto químico no ar no qual praticamente

todos os indivíduos poderiam ficar até uma hora expostos sem que tenham sérios problemas de saúde ou danos de saúde irreversíveis. O ERPG-3 corresponde ao valor máximo de concentração do produto químico no ar no qual praticamente todos os indivíduos poderiam ficar até uma hora expostos sem que tenham risco de morte.

É também descrito pela AIHA o Lower Explosive Limit (LEL). O valor LEL, que também se encontra na tabela 13 junto com os valores ERPG, serve de alerta para que em uma emergência, a segurança seja feita não só para o perigo tóxico apresentado, mas também para um perigo físico, de explosão (AIHA, 2015).

Tabela 13– Valores ERPG para o Etanol e o Metanol.

| Valores de ERPG® (2014)                      |                                  |                          |  |           |
|--|----------------------------------|--------------------------|--|-----------|
| Químico (Número CAS)                         | ERPG-1                           | ERPG-2                   | ERPG-3   | LEL***    |
| Etanol<br>(64.17.5)                          | 1800ppm ■                        | 3300ppm                  | NA <sub>T</sub>  | 33.000ppm |
| Metanol<br>(67.56.1)                         | 200ppm                           | 1000 ppm                 | 5000 ppm   |           |
| Legenda:                                     |                                  |                          |  |           |
| ■- Odor deve ser detectado próximo do ERPG-1 | NA <sub>T</sub> - não apropriado | Em vermelho – 10-49% LEL | *** - Cuidado. Se o valor de LEL é mostrado, um ou mais valores de ERPG são 10% LEL ou mais. |           |

Fonte: AIHA (2015).

O AEGL é outro índice toxicológico muito utilizado, desenvolvido pela United States Environmental Protection Agency, a EPA. De forma semelhante aos ERPGs, os AEGLs representam níveis de exposição limite para o público em geral. Estes são aplicáveis a períodos de exposição que variam de 10 minutos a 8 horas. Os níveis AEGL -1, AEGL -2 e AEGL -3 são então desenvolvidos para diferentes períodos de exposição (10 minutos, 30 minutos, 60

minutos, 4 horas e 8 horas). Os níveis de exposição recomendados são aplicáveis à população em geral, incluindo bebês e crianças, e outras pessoas suscetíveis (EPA, 2015).

O AEGL-1 é a concentração de uma substância no ar, na qual acima desta a população exposta em geral pode sofrer desconforto, irritação ou outros sintomas leves. No entanto, estes sintomas são passageiros e reversíveis após o fim da exposição. O AEGL-2 é a concentração de uma substância no ar, na qual acima desta a população exposta em geral pode sofrer problemas mais sérios de saúde, incapacitantes ou até irreversíveis. O AEGL-3 é a concentração de uma substância no ar, na qual acima desta a população exposta em geral pode sofrer perigo de vida ou morrer (EPA, 2015).

Na tabela 14 encontram-se os valores do índice AEGL para o Metanol a ser transportado. No caso do etanol, não foram encontrados valores AEGL disponíveis na base de dados da EPA.

Tabela 14– Valores AEGL para o Metanol

| Metanol  |        |        |        |      |      |
|--|--------|--------|--------|------|------|
| CAS nº (67-56-1)   |        |        |        |      |      |
|  | 10 min | 30 min | 60 min | 4 h  | 8 h  |
| AEGL-1   | 670    | 670    | 530    | 340  | 270  |
| AEGL-2   | 11000  | 4000   | 2100   | 730  | 520  |
| AEGL-3   | 40000  | 14000* | 7200*  | 2400 | 1600 |
| LEL = 55000 ppm  |        |        |        |      |      |
| Legenda:   |        |        |        |      |      |
| Para valores AEGL com "*" levar em conta condições de segurança contra perigo de explosão. |        |        |        |      |      |

Fonte: EPA (2015).

O TEEL é um índice toxicológico desenvolvido pela SCAPA (Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions), e assim como os ERPGLs e AEGLs, possui níveis de exposição limite. O TEEL-0 é a concentração de uma substância exposta no ar, na qual abaixo desta a maior parte dos indivíduos expostos não irá sofrer nenhum tipo de dano à saúde. O TEEL-1 é a concentração de uma substância exposta no ar, na qual abaixo desta a maior parte dos indivíduos expostos pode sofrer danos leves à saúde, como irritação e desconforto. O TEEL-2 é a concentração de uma substância exposta no ar, na qual abaixo desta a maior parte dos indivíduos expostos pode sofrer danos sérios e irreversíveis à saúde. O TEEL-

3 é a concentração de uma substância exposta no ar, na qual abaixo desta a maior parte dos indivíduos expostos pode correr risco de morte (SCAPA, 2015).

Para a utilização dos índices de toxicologia de emergência descritos é possível seguir o Chem PAC (Protective Action Criteria for Chemicals), desenvolvido pelo DOE (United States Department of Energy). Na análise de qualquer produto químico em particular o DOE estabeleceu uma hierarquia dos índices para composição do PAC. Os AEGLs devem ser tomados primeiro, se estiverem disponíveis para os químicos analisados. Se os AEGLs não estiverem disponíveis, utilizar os ERPGs. Se nem AEGLs ou ERPGs estiverem disponíveis, utilizar os TEELs (SCAPA, 2015).

De acordo com o PAC, os valores estabelecidos para o etanol e o metanol estão na tabela 15:

Tabela 15– Valores PAC para o etanol e o metanol.

| Valores PAC (ppm) |          |          |
|-------------------|----------|----------|
|                   | Etanol   | Metanol  |
| PAC-1             | 1800(E)  | 530(A)   |
| PAC-2             | 3300(E)* | 2100(A)  |
| PAC-3             | 15000*   | 7200(A)* |

Legenda:  
 Valores PAC marcados com a letra "A" correspondem a valores AEGL para 60 minutos.  
 Valores PAC marcados com a letra "E" correspondem a valores ERPG.  
 Valores PAC marcados com um "\*" são  $\geq 10\%$  do LEL, mas são  $< 50\%$  LEL.

Fonte: SCAPA (2015).

Nos dados fornecidos pela tabela 15 é possível observar a diferença de risco toxicológico que etanol e metanol apresentam. Enquanto o primeiro nível para resposta de emergência (PAC-1) do etanol tem valor de 1800 ppm, para o metanol o valor é 530 ppm. No segundo nível (PAC-2) o valor do etanol é de 3300 ppm, maior que o valor do metanol, de 2100 ppm. O DOE estabelece que concentrações atmosféricas acima do PAC-2 podem causar danos irreversíveis à saúde dos expostos (SCAPA, 2015). Para o terceiro nível (PAC-3), o valor do etanol continua maior que do metanol. No valor PAC-2 para o etanol e no PAC-3 para ambos são observados um alerta em relação ao LEL. No caso, os valores com asterisco na tabela 4.8 apresentam um valor entre 10% e 49% do valor LEL.

## 4.5 APR

Para o presente trabalho, foram feitas as seguintes considerações:

- O mesmo volume de produto (etanol e metanol) será transportado (independente da quantidade necessária para inibição do hidrato);
- O transporte é feito unicamente do produto (etanol ou metanol);
- O transporte dos produtos é feito em tanques metálicos;
- O médio vazamento foi considerado quando há perda de 1 ou menos de 1 tanque de produto (etanol ou metanol);
- O grande vazamento foi considerado quando há perda de mais de 1 tanque de produto (etanol ou metanol);
- Utilizamos as categorias de acordo com Stolzer, Halford e Goglia (2011);
- Para danos ambientais utilizamos uma estimativa baseada em Nolan (2008);
- De acordo com as informações toxicológicas levantadas, consideramos que o Etanol é aproximadamente não tóxico;
- A Matriz de risco a ser considerada será apresentada abaixo;
- O líquido é metanol ou etanol;

Tabela 16 - Legenda da matriz de risco

|     |   |
|-----|---|
| RA  | Risco aceitável                           |
| RNA | Risco não aceitável (Medidas Necessárias) |
| RC  | Risco Crítico (Medidas Necessárias)       |

Tabela 17 - Matriz de risco

|            |   | Severidade |     |     |     |     |
|------------|---|------------|-----|-----|-----|-----|
|            |   | 1          | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Frequência | A | RA         | RNA | RC  | RC  | RC  |
|            | B | RA         | RNA | RNA | RC  | RC  |
|            | C | RA         | RA  | RNA | RNA | RC  |
|            | D | RA         | RA  | RA  | RNA | RNA |
|            | E | RA         | RA  | RA  | RA  | RA  |

Tabela 18– APR Transporte rodoviário.

| APR - TRANSPORTE TERRESTRE        |                                      |  |                     |                             |            |              |                              |            |              |  |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------|-----------------------------|------------|--------------|------------------------------|------------|--------------|--|
| Perigos                           | Causas                               | Efeitos  | Detecção            | Categoria do Risco (Etanol) |            |              | Categoria do Risco (Metanol) |            |              | Medidas Preventivas/<br>Mitigadoras  |
|                                   |                                      |  |                     | Severidade                  | Frequência | Categ. Risco | Severidade                   | Frequência | Categ. Risco |  |
| Grande<br>Vazamento de<br>Líquido | Acidente<br>Veicular                 | Incêndio em poça<br><br>Explosão<br><br>BLEVE  | Visual<br><br>Ruído | 4                           | C          | RNA          | 4                            | C          | RNA          | Investimento em tecnologia<br>autônoma<br><br>Treinamento dos<br>empregados sobre medidas<br>de emergência<br><br>Capacitação do pessoal<br>envolvido<br><br>Presença de máscaras de<br>proteção em caso de<br>emergência<br><br>Isolamento da área                        |
|                                   |                                      |  |                     | 5                           | D          | RNA          | 5                            | D          | RNA          |  |
|                                   |                                      |  |                     | 5                           | E          | RA           | 5                            | E          | RA           |  |
| Médio<br>Vazamento de<br>Líquido  | Acidente<br>Veicular<br><br>Corrosão | Incêndio em poça<br><br>Liberação de gases<br>tóxicos na atmosfera<br>(Metanol)                      | Visual              | 3                           | C          | RNA          | 3                            | C          | RNA          | Investimento em tecnologia<br>autônoma<br><br>Investimento em tecnologia<br>de corrosão<br><br>Verificar sistematicamente o<br>equipamento<br><br>Treinamento do pessoal<br>envolvido  |
|                                   |                                      |  |                     | -                           | -          | -            | 3                            | C          | RNA          |  |
|                                   |                                      |  |                     | 1                           | C          | RA           | 1                            | C          | RA           |  |
| Desvio de<br>Carga                | Falta de<br>Manutenção<br><br>Roubo  | Contaminação do<br>Meio Ambiente   | Instrumentação      | 3                           | D          | RA           | 4                            | D          | RNA          | Investimento em tecnologia<br>antiroubo<br><br>Contratação de seguro<br><br>Contratação de empresa de<br>segurança<br><br>Elaboração de rotinas para<br>fiscalização contínua da<br>Presença de máscaras de<br>proteção em caso de<br>emergência<br><br>Isolamento da área |
|                                   |                                      |  |                     | 2                           | D          | RA           | 2                            | D          | RA           |  |
|                                   |                                      |  |                     | 3                           | D          | RA           | 3                            | D          | RA           |  |
| Média<br>Liberação de<br>Gás      | Aquecimento do<br>tanque             | Incêndio em jato<br><br>Incêndio em nuvem<br>Liberação de gases<br>tóxicos na atmosfera<br>(Metanol) | Ruído<br><br>Visual | 3                           | C          | RNA          | 3                            | C          | RNA          |  |
|                                   |                                      |  |                     | 4                           | C          | RNA          | 4                            | C          | RNA          |  |
|                                   |                                      |  |                     | -                           | -          | RNA          | 4                            | C          | RNA          |  |

O roubo e desvio de carga são eventos críveis, principalmente em se tratando de transporte rodoviário de produtos químicos. Atualmente a tecnologia GPS (Sistema de Posicionamento Global) encontra-se amplamente disponível, sendo possível reconhecer qualquer desvio de rota ao longo do trajeto.

No APR apresentado, explosão e BLEVE são os eventos de maior severidade que tem probabilidade ocorrência críveis no transporte rodoviário. Na ocorrência de acidente veicular

e, eventualmente, incêndio, os próprios motoristas devem realizar ações emergenciais iniciais. Portanto, os motoristas devem receber treinamento adequado.

Em casos de incêndios devem-se comunicar imediatamente as corporações responsáveis locais. Um incêndio em jato é dificilmente apagado com uso de equipamentos extintores portáteis disponíveis no caminhão. No caso do etanol e metanol, a utilização de água não apresenta reações adversas, podendo ser utilizada para mitigação do cenário. Contudo, em um incêndio em poça, a utilização de espuma é a melhor escolha para extinção do fogo.

A contenção de eventuais derramamentos é essencial para a prevenção de contaminação de solo e corpos hídricos, porém deve-se tomar extremo cuidado ao se aproximar de uma piscina de metanol, pois este é extremamente tóxico. A contenção deve ser realizada construindo diques com terra, areia ou outro material absorvente, como pó de cimento ou mantas apropriadas para contenção de vazamentos de produtos químicos (COPENOR, 2015). A proteção respiratória adequada é a utilização de máscara facial inteira com filtro químico adequado, conforme figura 17. Métodos para limpeza incluem utilização de aspirador industrial, limpeza com detergente, ou sabão neutro para acabamento final, evitar o uso de solventes (COPENOR, 2015).

Figura 17– Máscara facial inteira.



Fonte: *Air Safety* (2015).



Tabela 19– APR Transporte Marítimo.

| APR - TRANSPORTE MARÍTIMO         |                      |   |          |                             |            |              |                              |            |              |  |  |
|-----------------------------------|----------------------|---|----------|-----------------------------|------------|--------------|------------------------------|------------|--------------|--|--|
| Perigos                           | Causas               | Efeitos   | Detecção | Categoria do Risco (Etanol) |            |              | Categoria do Risco (Metanol) |            |              | Medidas Preventivas/<br>Mitigadoras  |  |
|                                   |                      |   |          | Severidade                  | Frequência | Categ. Risco | Severidade                   | Frequência | Categ. Risco |  |  |
| Grande<br>Vazamento de<br>Líquido | Acidente<br>Marítimo | Contaminação do Meio<br>Ambiente                        | Visual   | 2                           | D          | RA           | 3                            | D          | RA           | Investimento em tecnologia<br>náutica<br><br>Seguir o plano emergencial<br>local<br><br>Contratação de seguro da<br>carga<br><br>Treinamento dos<br>empregados<br><br>Máscaras de proteção de<br>fácil acesso em caso de<br>Presença de máscaras de<br>proteção em caso de<br>emergência |  |
|                                   |                      |   |          | 3                           | D          | RA           | 3                            | D          | RA           |  |  |
| Médio<br>Vazamento de<br>Líquido  | Falha Humana         | Libertação de gases<br>tóxicos na atmosfera<br>(Metano) | Visual   | -                           | -          | -            | 4                            | D          | RNA          | Investimento em tecnologia<br>na área de corrosão<br><br>Verificar sistematicamente o<br>equipamento<br><br>Treinamento do pessoal<br>envolvido  |  |
|                                   |                      |   |          | 1                           | C          | RA           | 1                            | C          | RA           |  |  |
| Médio<br>Vazamento de<br>Líquido  | Corrosão             | Contaminação do Meio<br>Ambiente                        | Visual   | 1                           | C          | RA           | 1                            | C          | RA           | Investimento em tecnologia<br>na área de corrosão<br><br>Verificar sistematicamente o<br>equipamento<br><br>Treinamento do pessoal<br>envolvido  |  |
|                                   |                      |   |          | 1                           | C          | RA           | 3                            | C          | RNA          |  |  |

Tabela 20– APR Operação Portuária.

| APR - Operação Portuária         |  |  |  |                             |            |              |                              |            |              |  |
|----------------------------------|--|--|--|-----------------------------|------------|--------------|------------------------------|------------|--------------|--|
| Perigos                          | Causas   | Efeitos  | Detecção                                 | Categoria do Risco (Etanol) |            |              | Categoria do Risco (Metanol) |            |              | Medidas Preventivas/<br>Mitigadoras  |
|                                  |  |  |  | Severidade                  | Frequência | Categ. Risco | Severidade                   | Frequência | Categ. Risco |  |
| Médio<br>Vazamento de<br>Líquido | Falha Operação<br>Grindaste<br><br>Corrosão<br><br>Falha<br>Manutenção | Contaminação do Meio<br>Ambiente<br><br>Liberação de gases<br>tóxicos na atmosfera<br>(Metanol)      | Visual<br><br>Ruído<br><br>Intumescência | 1                           | E          | RA           | 2                            | E          | RA           | Verificar sistematicamente o<br>procedimento para operação do<br>grindaste<br><br>verificar sistematicamente o<br>equipamento<br><br>Treinamento contínuo do operador<br>do grindaste<br><br>Seguir o sistema de resposta a<br>acidentes em região portuária |
|                                  |  |  |  |                             |            |              |                              |            |              |  |
| Movimentação<br>Carga Suspensa   | Falha Operação<br>Grindaste<br><br>Falha<br>Manutenção                 | Contaminação do Meio<br>Ambiente<br><br>Liberação de gases<br>tóxicos na atmosfera<br>(Metanol)      | Visual<br><br>Ruído                      | 1                           | E          | RA           | 2                            | E          | RA           | Verificar sistematicamente o<br>procedimento para operação do<br>grindaste<br><br>verificar sistematicamente o<br>equipamento<br><br>Treinamento contínuo do operador<br>do grindaste  |
|                                  |  |  |  |                             |            |              |                              |            |              |  |
| Média liberação<br>de Gás        | Aquecimento do<br>tanque<br><br>Choque<br>Mecânico                     | Incêndio em Jato<br><br>Incêndio em Nuvem<br>Liberação de gases<br>tóxicos na atmosfera<br>(Metanol) | Visual<br><br>Ruído                      | 3                           | D          | RA           | 3                            | D          | RA           | Evitar equipe médica local ou da<br>região mais próxima<br><br>Eliminação de fontes de ignição<br>próximas<br><br>Evitar armazenamento em local<br>fechado<br><br>Presença de máscaras de proteção<br>em caso de emergência                                  |
|                                  |  |  |  |                             |            |              |                              |            |              |  |

Para a análise de risco no transporte marítimo, a obtenção de fontes de ignição é baixa probabilidade e devido à força do vento a formação de nuvens inflamáveis ou tóxicos é não crível. No APR desenvolvido o transporte marítimo apresenta menos perigos que o transporte rodoviário. O metanol é muito prejudicial à vida marinha (COPENOR, 2015). Ambos os produtos, metanol e etanol, apresentam alta biodegradabilidade em água.

Na operação portuária, deve-se tomar precaução no armazenamento dos tanques contendo metanol e etanol, evitar utilização de ambientes fechados para que não haja risco de formação de nuvem inflamável ou nuvem tóxica. A operação com guindastes deve ser sinalizada anteriormente para que haja liberação do local. Em caso de derrame é importante a remoção de qualquer fonte de ignição próxima e sinalização imediata. As medidas de contenção de derramamentos devem ser adotadas em seguida. Equipes médicas devem estar em pronto atendimento em caso de qualquer acidente com o manuseio das cargas ou operação do guindaste. A presença de máscaras de proteção pode não ser tão importante devido à força do vento na região portuária.

A operação de transferência de carga da embarcação para a plataforma é extremamente segura devido à ausência de fontes de ignição e presença de ventos fortes e contínuos. A situação que apresenta risco demasiado alto é a operação do guindaste. Esta operação deve ser sinalizada com antecedência, e a área onde serão colocados os produtos deve ser isolada corretamente de modo que apenas funcionários autorizados possam ter acesso. Porém a operação de transferência deve ser realizada com duas pessoas bem próximas para a liberação do gancho nos tanques. Equipes médicas devem se manter em atenção para eventuais acidentes. A contaminação no mar não é vista com cuidado, pois os produtos têm características polares e não apresentam reações com a água.

Tabela 21– APR Operação do Mar para a Plataforma.

| APR - Operação Cargas do Mar para Plataforma |   |   |                        |                             |            |              |                              |            |              |   |
|--|---|---|------------------------|-----------------------------|------------|--------------|------------------------------|------------|--------------|---|
| Perigos                                      | Causas  | Efeitos   | Detecção               | Categoria do Risco (Etanol) |            |              | Categoria do Risco (Metanol) |            |              | Medidas Preventivas/<br>Mitigadoras   |
|  |   |   |                        | Severidade                  | Frequência | Categ. Risco | Severidade                   | Frequência | Categ. Risco |   |
| Médio<br>Vazamento                           | Falha Operação<br>Guindaste   | Contaminação do Meio<br>Ambiente                  | Visual                 | 1                           | C          | RA           | 2                            | C          | RA           | Verificar sistematicamente o procedimento para operação do guindaste<br>verificar sistematicamente o equipamento<br>Máscaras de proteção de fácil acesso em caso de emergência<br>Treinamento contínuo do operador do guindaste |
|  |   | Liberação de gases tóxicos na atmosfera (Metanol) | Ruído<br>Intrumentação | 1                           | C          | RA           | 3                            | C          | RA           | Treinamento contínuo do operador do guindaste   |
| Movimentação<br>Carga Suspensa               | Falha Operação<br>Guindaste   | Choque com pessoas                                | Visual                 | 4                           | D          | RNA          | 4                            | D          | RNA          | Isolamento da área<br>Alertar equipe médica local durante a operação<br>Verificar sistematicamente o procedimento para operação do guindaste  |
|  | Falha Manutenção<br>Condições<br>Climáticas Adversas<br>Choque Mecânico | Choque com Equipamentos                           | Ruído<br>Intrumentação | 2                           | C          | RA           | 2                            | C          | RA           | Verificação Sistemática do equipamento<br>Treinamento contínuo do operador do guindaste   |

## 5. ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica é uma importante avaliação para a implantação de projetos, juntamente com a análise de segurança. Deste modo, é de grande relevância a comparação dos custos estimados da utilização do metanol e do etanol na estratégia de prevenção de hidratos.

O fornecimento destes inibidores para as companhias produtoras de petróleo é realizado por empresas especializadas em produtos químicos para a produção de petróleo. Apesar de estes álcoois serem considerados commodities, os preços praticados neste mercado específico podem diferir, em alguma proporção, dos valores divulgados publicamente por agências reguladoras e outras instituições. Valores estes que são estratégicos para os fornecedores. Assim, esta informação não se encontra disponível na literatura. A comparação entre os custos, envolvendo o etanol e o metanol, será estimada através das características de produção e consumo, e das informações de comercialização disponibilizados pela Secretaria de Comércio Exterior.

### 5.1 Mercado de metanol

O metanol possui ampla utilização nas indústrias química, como precursor do formaldeído, ácido acético e outros, e na indústria de energia, como na produção de biodiesel, dimetil éter, éter metil terc-butílico e outros, o que o confere grande demanda global. Sua principal rota de produção consiste na reação a partir do gás de síntese, que tem o gás natural como principal matéria-prima (Farias, 2014).

De acordo com CMAI (2011), as principais regiões produtoras de metanol são a Ásia (China e Oriente Médio) e Américas do Sul e Central, como pode ser observado na Tabela 22. De acordo com Farias (2014), excluindo-se as instalações chinesas por falta informação na literatura, as maiores plantas de metanol estão localizadas na América do Sul, em Trinidad e Tobago, como pode ser visto na lista a seguir:

1. MHTL: unidade V com 1.900 kt/a em Point Lisas (Trinidad e Tobago);
2. Methanex: unidade Atlas com 1.800 kt/a em Point Lisas (Trinidad e Tobago);
3. Ar Razi: 1.750 kt/a em Al Jubalil (Arábia Saudita);
4. Petronas: 1.700 kt/a em Labuan Island (Malásia).

5. Zagros PC: unidade I com 1.650 kt/a em Assaluyeh (Irã);
6. Zagros PC: unidade II com 1.650 kt/a em Assaluyeh (Irã);
7. Salalah MethanoI: 1.300 kt/a em Salalah (Omã);
8. Methanex: 1.260 kt/a em Damietta (Egito);
9. AMPCO: 1.150 kt/a em Bioco Island (Guiné Equatorial);
10. IMC: 1.100 kt/a em Al Jubalil (Arábia Saudita)

Tabela 22– Capacidade instalada de produção de etanol, por região.

| Região                       | Capacidade instalada (Mt)**1 | Participação (%) | Fator de utilização (%) | Influência na capacidade ociosa (%)**3 |
|------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------------|--|
| China                        | 29,6                         | 38,9             | 52                      | 79                                     |
| Oriente Médio                | 15,9                         | 20,9             | 98                      | 2                                      |
| América Central e do Sul     | 12,1                         | 15,9             | 88                      | 8                                      |
| Ásia-Pacífico (exceto China) | 6,4                          | 8,4              | 93                      | 3                                      |
| CEI                          | 4,1                          | 5,4              | 85                      | 3                                      |
| Europa                       | 3,3                          | 4,3              | 93                      | 1                                      |
| África                       | 3,2                          | 4,2              | 86                      | 3                                      |
| América do Norte             | 1,5                          | 2,0              | 89                      | 1                                      |
| <b>Total</b>                 | <b>76,1 **2</b>              | <b>100,00</b>    | <b>-</b>                | <b>-</b>                               |

Fonte: CMAI (2012).

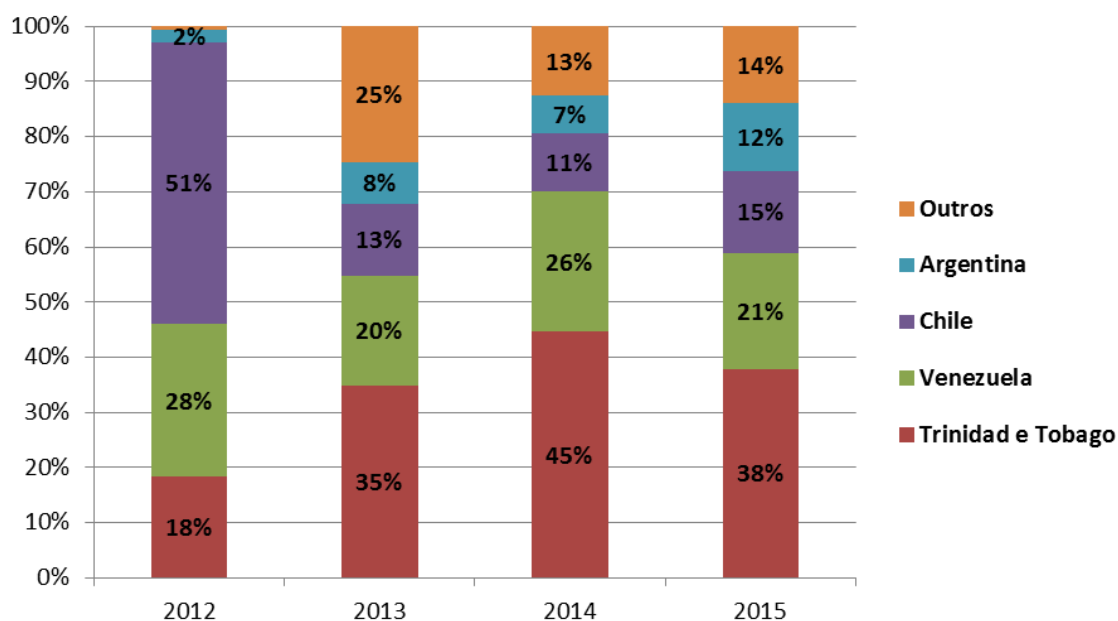
Neste contexto, o Brasil se encontra como um país majoritariamente importador de metanol. Segundo ALTAMIRANO (2013), as empresas produtoras de metanol no país são a GPC e a Copenor, com capacidades instaladas de 162 kt/ano e 90 kt/ano respectivamente. Esta capacidade é insuficiente para atender à demanda do mercado interno, o que implica em um volume importado de metanol superior a 70% da demanda local, como o apresentado na Tabela 23. Este volume de importação é oriundo principalmente dos maiores produtores sul americanos, como Trinidad e Tobago e a Venezuela, por conta da proximidade geográfica, como pode ser observado na gráfico 3.

Tabela 23- Mercado brasileiro de etanol em kilotonelada.

| Dado                                  | 2008  | 2009  | 2010  | 2011              | 2012              | 2013              |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Produção*<sup>1</sup></b>          | 216,4 | 109,3 | 206,0 | 206,0             | 206,0             | 206,0             |
| <b>Capacidade instalada</b>           | 252   | 252   | 252   | 252               | 252               | 252               |
| <b>Capacidade útil (%)</b>            | 85,9  | 43,4  | 81,7  | n/d* <sup>3</sup> | n/d* <sup>3</sup> | n/d* <sup>3</sup> |
| <i>Copenor (Metanor)*<sup>2</sup></i> | 90    | 90    | 90    | 90                | 90                | 90                |
| <i>GPC (Prosint)*<sup>2</sup></i>     | 162   | 162   | 162   | 162               | 162               | 162               |
| <b>Importação líquida</b>             | 360,6 | 457,9 | 563,2 | 671,4             | 637,6             | 746,8             |
| <i>Importação</i>                     | 360,6 | 457,9 | 563,2 | 671,4             | 637,9             | 750,3             |
| <i>Exportação</i>                     | 0,05  | -     | -     | 0,05              | 0,27              | 3,5               |
| <b>Consumo aparente (Demanda)</b>     | 577,0 | 567,2 | 769,2 | 877,4             | 843,6             | 952,8             |
| <b>Importações líquidas %</b>         | 62,5  | 80,7  | 73,2  | 76,5              | 75,6              | 78,4              |

Fonte: FARIAS (2014).

Gráfico 3- Importações de metanol por origem.



Fonte: elaboração própria a partir de ALICEWEB (2015)

As importações de metanol pelo Brasil somaram, em valor, US\$ 390 milhões em 2014 (ALICEWEB, 2015). Como as importações correspondem a mais de 70% do consumo, o preço do metanol a ser utilizado no presente trabalho, para fins de comparação do custo do tratamento de inibição de hidrato, será aproximado para o custo médio de importação, de acordo

com dados da Secretaria de Comércio Exterior, obtidos pelo ALICEWEB. De acordo com o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (2015), o imposto que incide sobre a importação deste produto é de 12%. Assim, esta alíquota foi incluída no cálculo do preço estimado do metanol, feito de acordo com a equação 3, com resultado apresentado na tabela 24.

Equação 3

$$\text{Preço do Metanol} \left( \frac{\text{US\$}}{\text{Kg}} \right) = \frac{\text{Valor em 2015 (US\$)}}{\text{Volume em 2015 (Kg)}} \times 1,12$$

Tabela 24– Volumes e valores de importação de metanol no Brasil, e preço estimado.

|   | 2012    | 2013    | 2014    |
|---|---------|---------|---------|
| <b>US\$ MM</b>                              | 247,93  | 332,09  | 389,78  |
| <b>Ton Mil</b>                              | 637,87  | 750,34  | 851,48  |
| <b>US\$/Kg</b>                              | \$ 0,39 | \$ 0,44 | \$ 0,46 |
| <b>US\$/Kg pós taxa de importação (12%)</b> | \$ 0,44 | \$ 0,50 | \$ 0,51 |

Fonte: elaboração própria a partir de ALICEWEB (2015)

## 5.2. Mercado de etanol

O etanol é muito conhecido como um biocombustível e possui, além desta, diversas aplicações na indústria e na sociedade. O álcool etílico sua forma pura (anidro), é utilizado na indústria química como matéria prima de tintas, solventes, aerossóis, fármacos, e outros. O etanol anidro também é utilizado em mistura com a gasolina, como combustível, atualmente obrigatória em mais de 60 países como EUA, Canadá, Brasil e China (ÚNICA, 2014). O etanol hidratado possui cerca de 5% de água, e possui demanda na produção de bebidas, alimentos, cosméticos, produtos de limpeza, entre outros. Como combustível, o Brasil atualmente é o único país que adota 100% de etanol hidratado para motores veiculares (NOVACANA, 2015).

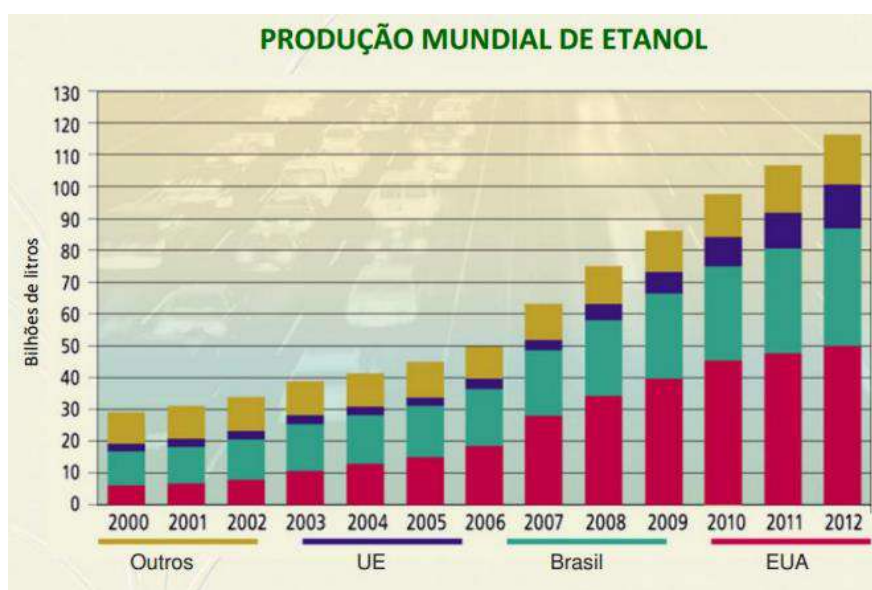
Historicamente, o Brasil é o segundo maior produtor global de etanol, atrás apenas dos EUA, como pode ser observado na figura 18. A utilização da cana-de-açúcar como matéria prima confere forte competitividade ao etanol brasileiro, que pode chegar à metade do custo do etanol norte americano, produzido a partir de milho (Bessa, 2013).



Consolidado como um dos principais produtores mundiais, o Brasil é caracterizado como exportador de etanol. De acordo com a ANP, em 2013, foram importados 131,7 mil m<sup>3</sup> deste álcool, enquanto as exportações somaram 2,9 milhões de m<sup>3</sup>.

Deste modo, para o cálculo do preço estimado do etanol, foi considerado o preço médio de exportação, em 2014, do álcool etílico com teor de água igual ou inferior a 1%, obtido através de informações do AliceWeb – Secretaria de Comércio Exterior. A utilização da mesma base de dados, com a mesma moeda, torna mais factível a comparação de preços entre o etanol e o metanol. Porém, devido às grandes diferenças entre os perfis da balança comercial brasileira para estes dois produtos, foram considerados para esta estimativa os valores de exportação para o etanol, e de importação para o etanol, de modo a se ter maior proximidade com a origem predominante de cada matéria-prima.

Figura 18– Produção mundial de etanol.



Fonte: Bessa (2013).

Assim, o preço estimado calculado é de US\$ 0,85/Kg, obtido pelo valor total exportado em 2014, e dividindo-se pelo volume total exportado, conforme apresentado na tabela 25.

Tabela 25– Exportação de etanol anidro, e preço médio de exportação.

|              | 2012     | 2013     | 2014    |
|--------------|----------|----------|---------|
| US\$ Milhões | 1.441,55 | 1.194,87 | 509,01  |
| Ton Mil      | 1.566,73 | 1.426,08 | 597,28  |
| US\$/Kg      | \$ 0,92  | \$ 0,84  | \$ 0,85 |

Fonte: elaboração própria a partir de ALICEWEB (2015)

### 5.3. Comparação de custos dos inibidores

Para possibilitar equiparar os custos do tratamento contra hidratos utilizando-se o etanol e o metanol, faz-se necessário relevar a eficiência de cada inibidor. Para tal, serão utilizados os resultados da tabela 1, calculados a partir da equação de Hammes Schmidt, para uma temperatura de subresfriamento de 15°C. Deste modo, as concentrações necessárias em relação ao volume total de água são 30% para o metanol e 40% para o etanol, em peso. Tomando-se como base um volume de 1.000 Kg de água, para se alcançar a temperatura de subresfriamento estimada, serão necessários 300 Kg de metanol ou 400 Kg de etanol.

Além dos custos da matéria-prima e a taxa de importação, no caso do metanol, o custo de frete é outra informação com potencial para enriquecer as estimativas realizadas. De acordo com o estudo apresentado por Milanez *et al.* (2010), os custos do transporte de etanol, em R\$/m<sup>3</sup>/1.000Km, nos modais rodoviário e aquaviário são, respectivamente, 120 e 50. Para o presente estudo, este custo de frete será considerado para ambos os inibidores. Convertendo-se os valores apresentados por Milanez *et al.*(2010) para as unidades de US\$/Kg/1.000Kg, a partir dos valores de densidade do etanol, 789,0 Kg/m<sup>3</sup>, e do metanol, 791,8 Kg/ m<sup>3</sup>, e com referência na taxa de conversão monetária de 2,65 R\$/US\$ em 31/12/2014, consultada no Banco Central do Brasil, chega-se aos valores apresentados na tabela 26.

Tabela 26– Estimativa de frete de etanol e metanol por modal.

|                             | Aquaviário | Rodoviário |
|-----------------------------|------------|------------|
| R\$/m <sup>3</sup> /1000 Km | 50         | 120        |
| Etanol US\$/Kg/1000 Km      | 0,024      | 0,057      |
| Metanol US\$/Kg/1000 Km     | 0,024      | 0,057      |

Fonte: Elaboração própria a partir de Milanez *et al* (2010)

Para aplicação dos valores de frete, foi considerada a distância de 150 Km para o transporte marítimo, pois de acordo com Terra, Ferreira e Nascimento (2014), esta é a distância média da costa até a Bacia de Campos, que representa a maior área de produção de petróleo *offshore* no Brasil (Petrobras, 2009). Para o modal rodoviário, será considerada a distância aproximada entre São Paulo-SP e Macaé-RJ de 600 Km. O percurso do transporte terrestre para o fornecimento destes inibidores pode variar consideravelmente, uma vez este depende da localização das instalações do fornecedor e da base de apoio de destino. A distância de 700 Km foi selecionada pelo Estado de São Paulo ser, ao mesmo tempo, o maior produtor de etanol (ÚNICA, 2015) e o maior importador de metanol, através do Porto de Santos (ALICEWEB, 2015), e Macaé possuir as principais instalações de apoio offshore (Petrobras, 2009).

Assim, a partir de todas estas considerações, os valores estimados para o subresfriamento de 15°C de um fluido contendo 1.000 Kg de água são US\$ 165,18 para o metanol, e US\$ 356,09 para o etanol, como pode ser observado na tabela 27.

Tabela 27– Estimativa de custo do tratamento de hidrato com metanol e etanol, com subresfriamento de 15°C e volume de 1.000 Kg de água.

|         | Concentração mássica | Massa (kg) | Custo de Matéria-Prima (US\$) | Frete Rod. - 600 Km | Frete Mar. - 150 Km | Custo Total (US\$) |
|---------|----------------------|------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Metanol | 30%                  | 300        | \$ 153,81                     | \$ 10,29            | \$ 1,07             | \$ 165,18          |
| Etanol  | 40%                  | 400        | \$ 340,88                     | \$ 13,77            | \$ 1,43             | \$ 356,09          |

Fonte: Elaboração própria a partir de AliceWeb (2015), Terra *et al.* (2014) e Milanez *et al.* (2010).

Comparando-se os valores estimados, pode-se observar que o custo do tratamento com etanol é cerca de 116% maior que o tratamento com metanol. Esta diferença é proveniente da diferença de custo das matérias-primas, a partir as estimativas a partir do ALICEWEB (2015), e do maior volume requerido de etanol, por ter menor eficiência na prevenção da formação de hidratos (Kelland, 2009). Assim, do ponto de vista estritamente econômico, o tratamento de hidratos utilizando-se de metanol apresenta custo consideravelmente menor.

## 6. CONCLUSÃO

A definição da estratégia mais eficiente na prevenção de hidratos para determinado processo envolve um conjunto de avaliações técnicas, de segurança e econômicas. Cada inibidor de hidrato analisado pode ter desempenhos muito diferentes em cada avaliação. As avaliações de segurança e econômica da utilização de metanol e etanol realizadas no presente trabalho ajudam-nos a escolher um dos produtos analisados para utilização em processo de inibição de hidratos em regiões do Brasil.

Através da análise preliminar de risco realizada para as operações logísticas de envio de metanol e etanol para unidades de produção *offshore*, pode-se observar como os perigos associados à exposição aos inibidores possuem graus diferentes, e como isto impacta no risco de sua utilização. Ambos os produtos, metanol e etanol, possuem riscos elevados quando se tratam de suas características quanto à inflamabilidade, mesmo apresentando diferenças nos limites de inflamabilidade e autoignição, porém apenas o metanol apresentou altos riscos associados a sua toxicidade, podendo assim causar efeito tóxico no sistema nervoso, lesões oculares e maiores danos ao meio ambiente. A volatilidade do metanol é maior e com isso eleva-se o risco de exposição em caso de vazamentos. Com isto, dentre os 30 efeitos de risco analisados, o metanol obteve 18 classificações como “risco não aceitável”, enquanto que o etanol obteve apenas 9. Deste modo, são evidentes os ganhos em relação à segurança quando se utiliza o etanol como inibidor de hidratos, em detrimento do metanol.

Observando do ponto de vista econômico, o etanol apresenta o dobro do custo total de tratamento comparado com o custo do metanol. Em termos de frete os valores não exibem diferença, porém em termos de preço da matéria-prima existe uma elevada discrepância de valores, mesmo o metanol sendo considerado item de importação. Avaliando ainda a diferença entre os produtos, temos que a quantidade necessária para se realizar uma mesma operação de prevenção de hidratos o etanol apresenta uma capacidade de prevenção menor que o do metanol, ou seja, será necessário utilizar mais etanol e, conseqüentemente, transportar mais etanol, elevando a diferença do frete entre os produtos.

Contudo, é importante ressaltar que os valores utilizados na análise econômica foram levantados a partir das considerações e estimativas mencionadas, uma vez que não se tem acesso aos preços praticados neste mercado, e assim o principal foco é uma comparação relativa entre os dois produtos. Mesmo com a grande diferença observada, não se pode, apenas

com os dados disponíveis, comparar o custo destes tratamentos com as receitas geradas com a produção, e assim avaliar o quanto esta variação de custo pode ser relevante para o processo.

Assim, pode-se concluir que a seleção do etanol como inibidor de hidrato para produção de petróleo offshore é favorável do ponto de vista de segurança, mas não é favorável em termos de capacidade de inibição. Porém do ponto de vista econômico, o metanol se mostra mais vantajoso, em contrapartida a exigência na implantação de maiores barreiras contra os riscos identificados na utilização do metanol podem representar desafios técnicos ou econômicos. Porém, a conclusão final na seleção irá depender dos critérios de segurança dos responsáveis, em relação à percepção de risco e ao que consideram como aceitável, e da motivação em relação aos custos envolvidos, de modo que, para diferentes unidades ou projetos, esta comparação pode chegar a diferentes conclusões.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAS, B.; HALSKAU, O.; WALLACE, S.W. The role of supply vessels in offshore logistics. *Maritime Economics & Logistics*. Vol. 11, 3, p. 302-325. 2009.

ABTC. Associação Brasileira de Transporte de Cargas. Disponível em: <<http://www.abtc.org.br/paginas/roubo-de-cargas.aspx>>. Acesso em Julho 2015.

AGUIAR, Renato Armani. Estudo do Impacto da Ampliação de Berço e de Área de Pátio no Aumento da Capacidade Operacional de uma Base de Apoio Offshore. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.

AIHA. Emergency Response Planning Guidelines, American Industrial Hygienist Association. Disponível em: <<https://www.aiha.org/getinvolved/AIHAGuidelineFoundation/EmergencyResponsePlanningGuidelines/Pages/default.aspx>>. Acesso em 13 Jul. 2015

ALICEWEB. Secretaria do Comércio Exterior. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acessado em 26/07/2015.

ALTAMIRANO, C.A.A. (2013). Análise de ciclo de vida do biodiesel de soja: uma comparação entre as rotas metálica e etílica. Dissertação de mestrado em tecnologia de processos químicos bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2013.

AMIRALL, J. R., FURTON, K. G., “*Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence*”, Estados Unidos da América: CRC PRESS Taylor & Francis Group, 2004, 262 p., “*Forensic Science Techniques Series*”.

ANTAQ. Agência Nacional de Transportes Aquaviários. RESOLUÇÃO Nº 2239- ANTAQ, DE 15 DE SETEMBRO DE 2011.

ANTT. Agência Nacional de Transportes. Disponível em: <[www.antt.gov.br](http://www.antt.gov.br)>. Acesso em Julho 2015.

BARAT, J. , *Logística, Transporte e Desenvolvimento Econômico*, Volume IV – A Visão Setorial, Editora CLA, 2007.

BESSA, D. J. P. O Mercado Internacional de Etanol. *Revista GEONORTE*, Edição Especial 3, V.7, N.1, p. 520-536, 2013. São Paulo. Disponível em: <<http://www.revistageonorte.ufam.edu.br/attachments/article/14/O%20MERCADO%20INTERNACIONAL%20DO%20ETANOL.pdf>>

CASARETT, DOULL’S, “*The Basic Science of Poisons*”, 7ª edição, 2001, Curtis D. Flassen, 1309 p. < <https://ilmufarmasis.files.wordpress.com/2011/07/casarett-and-doulls-toxicology-the-basic-science-of-poisons7th-ed.pdf>> Acessado em 21/07/2015

CASTRO, *et al.*, “O mar de amanhã, com as mudanças climáticas de hoje”, *Ciências do Mar* (artigo), vol. 62, no. 3, São Paulo 2010. Disponível em: [http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0009-67252010000300016](http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252010000300016)

CMAI (2011). Methanol market report. CMAI-IHS Monthly Report nº 192. Abril de 2011. Acesso em: 26/07/2014. Disponível em: <[http://www.cmaiglobal.com/marketing/samples/wmr\\_supplement.pdf](http://www.cmaiglobal.com/marketing/samples/wmr_supplement.pdf)>

COPENOR, 2015. Disponível em: <[http://www.copenor.com.br/data/site/uploads/arquivos/FISPQ\\_Metanol.pdf](http://www.copenor.com.br/data/site/uploads/arquivos/FISPQ_Metanol.pdf)>. Acesso em Julho 2015.

DALY, F., TONKOVICH, L., 2004, “*Enabling offshore production of methanol by use of an isopotential reactor*”, Studies in Surface Science and Catalysis, volume 147.<sup>[2]</sup>

DNIT. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte. Disponível em: <<http://www.dnit.gov.br/>>. Acesso em Julho 2015.

EPA. AEGLE, United States Environmental Protection Agency. Disponível em <<http://www.epa.gov/oppt/aegl/>>. Acesso em 13 Jul 2015.

FARES, S. T. O Pragmatismo do Petróleo: as relações entre o Brasil e o Iraque. Rev. Bras. Polít. Int., 50, p. 129-145, 2007.

FARIAS, Leandro Trinta de. Avaliação da Produção Integrada de Hidrogênio e metanol para Redução de Emissões de Carbono no Refino de Petróleo. 2014. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

GONÇALVES *et al.*, “Avaliando a divisão modal do transporte terrestre de carga geral no Brasil usando um modelo de *market share*”, *Journal of Transport Literature*, vol. 8, no. 4, pp. 60-81, Outbro 2014.

ILOS. Logística de Apoio Offshore – Integração e Sincronização da cadeia de atendimento às unidades marítimas. Ares, Gabriel – ILOS, 2013. Disponível em: <<http://www.ilos.com.br/web/publicacoes/artigos-2013/artigos-logistica-de-apoio-offshore-integracao-e-sincronizacao-da-cadeia-de-atendimento-as-unidades-maritimas-out-2013>>. Acesso em Julho 2015.

IMDG Code. International Maritime Dangerous Goods Code, Res. MSC.122(75), 2002.

INCROPERA, F. P *et al.*, “Fundamentos de Transferência de Calor”, Sexta Edição, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008 , 645 p.

KELLAND, A. M. “*Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*”. USA: Taylor and Francis Group, 2009. 437 p.

KOH, C. A., *et al.*, 2002, “*Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition*”, Fluid Phase Equilibria, 194-197.

LEITE, R. C. C. & LEAL, M. R. L. V. O Biocombustível no Brasil. Novos Estudos – CE-BRAP, 78, julho, 2007.



LIMA, R.M.O. O mercado de Apoio Offshore. ABEAM - Associação Brasileira de Empresas de Apoio Marítimo. Navalshore. 20 p. Junho, 2008.

LINGELEM, MAJEED, 1992, “*Hydrate Formation and Control in long Distances Submarine Pipelines*”, *Chemical Engineering Research & Design*, vol. 70, pp 38-42.

MANNING, F. S., RICHARD T. E.. *Oilfield Processing of Petroleum*. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company, 1991. 408 p, Volume 1

MARCHESI, I. G., “*Supply-boat para a Indústria Petrolífera e Infraestrutura Portuária: uma análise do caso do Estado do Espírito Santo*”, 45 p., Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória, 2010. Disponível em: <[http://www.fucape.br/premio\\_excelencia\\_academica/upld/trab/10/iury.pdf](http://www.fucape.br/premio_excelencia_academica/upld/trab/10/iury.pdf)>. Acesso em Julho 2015.

MARGARIDA, Caroline. Sistema de informações como apoio à gestão de risco no transporte rodoviário de produtos perigosos. Dissertação de mestrado em engenharia civil – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MATTOS, S. Navios de Apoio Offshore. *Jornal Pelicano* (artigo). SAMM - Sociedade Acadêmica da Marinha Mercante. 2009. Disponível em: <<http://www.jornalpelicano.com.br/2009/06/navios-de-apoio-offshore>>. Acesso em Junho 2015.

MILANEZ, A. Y. *et al.* Logística para o etanol: situação atual e desafios futuros. BNDES Setorial, n. 31. 2010. P. 83.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/portalmdic/sitio/interna/noticia.php?area=1&noticia=13644>>. Acesso em 25/07/2015.

MUSSUMECUI, A. V. F., et al, 2005, “*Formation and Removal of Plug Formed in the Annulus between Coiled Tubing and Drill String*”, *Offshore Technology Conference*, 17229, Houston, Texas, USA, 2-5 May.

NOVACANA. Aplicações e Usos do Etanol. Disponível em: <<http://www.novacana.com/etanol/aplicacoes/>>. Acesso em 36/07/2015.

NOVAES *et al.*, “Rodoviário, ferroviário ou marítimo de cabotagem? O uso da técnica de preferência declarada para avaliar a intermodalidade no Brasil”, ANPET – Associação Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes, v. XIV, p.11-17, Dezembro 2006.

PETROBRAS. In: SEABRA, A.A., FREITAS, G.P., POLETTE, M. & CASILLAS, A. D. V. A Promissora Província Petrolífera do Pré-Sal. *Rev. Direito G. V.* 7, 1, 2011.

PETROBRAS. Manual para Operações entre Embarcações de Apoio Marítimo e Unidades Marítimas. MT-3ED-00056. E&P-SERV/US-TA/TC. 2009.

POMINI, M. A. A Química na Produção de Petróleo. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. Cap. 3.

RODGE, P, M, 1990, “Stability of gas hydrates”, *J. Phys. Chem.*, vol. 94, pp 6080-6089.

SOHN, Y. H., *et al*, 2015, “*Hydrate plug formation risk with varying watercut and inhibitor concentrations*”, *Chemical Engineering Science*, 711-718<sup>[1]</sup>

SCAPA. Emergency Management Issues Special Interest Group. Disponível em <<https://orise.ornl.gov/emi/scapa/chem-pacs-teels/default.htm>>. Acesso em 14 Jul. 2015.

TERRA, A. de Oliveira; Ferreira, A. da Silva; Nascimento, D. C. de Oliveira. Os Desafios do Pré-Sal Brasileiro: um Estudo da Logística do Campo de Tupi. XI Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT. Rio de Janeiro, 2014.

TORRERO, Alessandra Mundy. Simulação de Acidentes Envolvendo Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos – Monografia de Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar. 60 países já adotam mistura obrigatória de biocombustíveis aos combustíveis fósseis. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/27251092920325965467/60-paises-ja-adotam-mistura-obrigatoria-de-biocombustiveis-aos-combustiveis-fosseis/>>. Acessado em: 26/07/2015.

VAZ, C.A., Aula Incêndio: curso de Segurança de processos, 27 de mai. de 2015. 140 slide.

## ANEXO I

*“PROCEDIMENTOS PARA MANUSEIO DE PRODUTOS PERIGOSOS – Código IMDG**Classes 2 e 3 (gases e líquidos inflamáveis).**Observar as seguintes recomendações, nas operações com gases e líquidos inflamáveis, sem prejuízo do disposto na NR 20 (Líquidos combustíveis e inflamáveis):**A) Adotar medidas de proteção contra incêndio e explosões, incluindo especialmente a proibição de fumar, o controle de qualquer fonte de ignição e de calor, os aterramentos elétricos necessários, bem como a utilização dos equipamentos elétricos adequados à área classificada;**B) Depositar os recipientes de gases em lugares arejados e protegidos dos raios solares;**C) Utilizar os capacetes protetores das válvulas dos cilindros durante a movimentação a fim de protegê-las contra impacto ou tensão;**D) Prevenir impactos e quedas dos recipientes nas plataformas do cais, nos armazéns e porões;**E) Segregar, em todas as etapas das operações, os gases, líquidos inflamáveis e tóxicos dos produtos alimentícios e das demais classes incompatíveis;**F) Isolar a área a partir do ponto de suas operações;**G) Manter a fiação e terminais elétricos com isolamento perfeito e com os respectivos tampões, inclusive os instalados nos guindastes;**H) Manter os guindastes totalmente travados, tanto no solo como nas superestruturas;**I) Realizar inspeções visuais e testes periódicos nos mangotes, mantendo-os em boas condições de uso operacional;**J) Fiscalizar permanentemente a operação, paralisando-a sob qualquer condição de anormalidade operacional;**K) Alojjar, nos abrigos de material de combate a incêndio, os equipamentos necessários ao controle de emergências;**L) Instalar na área delimitada, durante a operação e em locais de fácil visualização, placas em fundo branco, com os seguintes dizeres pintados em vermelho reflexivo: NÃO FUME – NO SMOKING; NÃO USE LÂMPADAS DESPROTEGIDAS - NO OPEN LIGHTS;**M) Instalar, na área delimitada da faixa do cais onde se encontram as tomadas e válvulas de gases e líquidos inflamáveis, em local de fácil visualização, sinalização vertical constituída de placas com fundo branco, pintadas em vermelho reflexivo, com estas advertências: NÃO FUME - NO SMOKING; NÃO USE LÂMPADAS DESPROTEGIDAS - NO OPEN LIGHTS.**N) Manter os caminhões-tanque usados nas operações com inflamáveis líquidos a granel em conformidade com a legislação sobre transporte de produtos perigosos.”*