



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Melhorias da segurança na operação de tanques de armazenamento de substâncias perigosas numa fábrica de butadieno e ETBE/MTBE

RAFAEL ALVES JUNQUEIRA

(Licenciado em Ambiente, Higiene e Segurança do Trabalho)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Processos Químicos

Orientador (es):

Doutor José Valério Palmeira

Engenheiro Luís Miguel Sobral Pereira João

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Vogais:

Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Doutor João Miguel Alves Silva

Engenheiro Luís Miguel Sobral Pereira João

Setembro de 2023

Agradecimentos

Gostaria de, em primeiro lugar, agradecer à minha esposa, que foi o meu pilar e apoio durante todo o curso. Foi fonte de motivação nos períodos piores e alturas de stress e desmotivação. Sem ela nunca teria chegado a esta fase, é a ela a quem devo o maior dos agradecimentos.

Também deixo um agradecimento à minha família pelo apoio incondicional que me deram e disponibilidade que sempre tiveram.

Quero agradecer aos professores do departamento de Engenharia Química do ISEL pelo seu trabalho e esforço de transmitirem o conhecimento que possuem, sem o qual seria impossível realizar este trabalho.

Um especial agradecimento ao Prof. Dr. José Valério Palmeira, não só na figura de orientador, mas como professor e pessoa. A disponibilidade para ajudar durante as disciplinas lecionadas e como orientador foi fundamental. Não consigo deixar de exprimir o meu obrigado pelo tempo pessoal despendido.

Pela segunda vez deixo um agradecimento ao Eng. Luís Pereira João, anos antes meu orientador de trabalho final de licenciatura e agora como orientador de trabalho final de mestrado. Obrigado pela paciência, conhecimento transmitido e apoio durante todo o curso.

Por fim gostaria de deixar um agradecimento à Repsol, não só das instalações e documentação que me deixaram explorar, mas também pela disponibilidade de todos os profissionais que se disponibilizaram de uma forma ou outra para me ajudar a chegar a esta fase.

Resumo

A indústria Petroquímica utiliza nas suas operações de produção várias substâncias perigosas com potencial de originar explosões, fogos, ou com características tóxicas. Estas substâncias, quando no seu estado líquido, são armazenadas em tanques que precisam de ter implementados sistemas que minimizem a ocorrência dos riscos associados e tornar a operação destes equipamentos o mais segura possível.

O *blanketing* é um sistema que cria uma barreira entre o produto inflamável e o meio exterior, com recurso a um gás inerte de forma a garantir que o espaço de vapor do equipamento possui uma atmosfera inerte e que esta é mantida durante as condições normais de operação dos tanques.

Este trabalho foi realizado nas instalações do Complexo Industrial de Sines da Repsol, onde foi feito o estudo dos sistemas de blanketing dos tanques da fábrica de butadieno e etil-tert-butil-éter/metil-tert-butil-éter. Foram estudados os sistemas de blanketing do tanque de armazenamento de dimetilformamida, tanque de armazenamento de dimetilformamida recuperada e tanques de armazenamento de furfural da fábrica de butadieno. Foram também estudados os sistemas de blanketing do tanque de armazenamento de Etanol/Metanol da fábrica de etil-tert-butil-éter/metil-tert-butil-éter.

Este estudo foi realizado utilizando a norma API2000, sétima edição de 2019. Esta norma define a metodologia para dimensionar as válvulas do sistema de *blanketing* e define os equipamentos de apoio ao sistema.

Foi feita uma avaliação de riscos onde se conclui que o sistema ao ser atualizado passa de risco moderado para risco menor.

Para finalizar o trabalho, foi realizado um estudo de viabilidade económica onde foi averiguado que o nível de *blanketing* economicamente mais viável para cada tanque é o nível 1.

Com este trabalho foi possível concluir que os sistemas de *blanketing* atualmente instalados não estão de acordo com a norma API2000, sétima edição de 2019 e que os mesmos necessitam de ser atualizados.

Palavras-chave: Blanketing, Butadieno, ETBE, MTBE, Segurança de processo, Tapa-chamas, Válvula de ventilação de emergência, API2000, Petroquímica.

Abstract

The petrochemical industry utilizes in its production operations an array of dangerous substances with the potential to cause explosions, fires, or toxic characteristics. These substances, when in their liquid state, are stored in tanks that need to have systems implemented that prevent the occurrence of the risks associated to them and make its operation safe.

Blanketing is a system that creates a barrier between the flammable product and the outside environment using an inert gas, assuring that the vapor space of the equipment has an inert atmosphere, and this atmosphere is kept during the storage tanks' normal operating conditions.

This paper was done on Repsol's Sines Industrial Complex, where a study was done on the blanketing systems of the butadiene and ethyl tert-butyl ether/methyl tert-butyl ether plants' storage tanks. The blanketing systems that were studied belong to the dimethylformamide storage tank, recovered dimethylformamide storage tank and Furfural storage tanks. The blanketing systems of the Ethanol/Methanol storage tank pertaining to the ETBE/MTBE plant was also studied.

This study was done using the API2000 standard, seventh edition of 2019. This standard defines a methodology to dimension the blanketing valves of the system and its support equipment.

A risk analysis was also done where it was concluded that the update of the system would decrease the risk from moderate to minor.

To finish this paper, it was also done an economic viability study, determining that the blanketing level 1 was the more economically viable for all the tanks.

With this paper it was possible to conclude that the blanketing systems currently installed are not in concordance with the API2000, seventh edition of 2019 norm and need to be updated in accordance.

Keywords: Blanketing, Butadiene, ETBE, MTBE, Process safety, flame arrester, emergency vent valve, API2000, Petrochemical.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos.....	5
2. ESTADO DA ARTE	8
2.1. Complexo Industrial de Sines	8
2.1.1. Fábrica de Butadieno	10
2.1.2. Fábrica de ETBE/MTBE	12
2.1.3. Utilidades das Fábricas	14
2.2. Substâncias armazenadas nos tanques estudados.....	15
2.2.1. Metanol.....	15
2.2.2. Etanol.....	16
2.2.3. DMF.....	17
2.2.4. Furfural	19
2.3. Segurança de Processo.....	20
2.3.1. Fogo	22
2.3.2. Explosões.....	23
2.3.2.1. Limites de inflamabilidade	24
2.3.2.2. Classificação de zonas e áreas de explosividade (ATEX)	24
2.3.2.3. ATEX na fábrica de Butadieno e fábrica de ETBE/MTBE	28
2.4. Blanketing.....	28
2.4.1. API2000 Sétima edição – Ventilação de tanques atmosféricos e baixa pressão....	32
2.4.2. Causas da sobrepressão e subpressão	32
2.4.3. Determinação dos requisitos de ventilação.....	33
2.4.4. Sistemas de Blanketing	34
2.4.5. Sistemas de ventilação de emergência.....	36
2.4.6. Tapa-chamas	37
2.5. Tipos de Tanques	39
3. METODOLOGIA	42
3.1. Requisitos para a expiração e inspiração	42
3.2. Requisitos para a ventilação de emergência	46
3.2.1. Dados comuns a todos os tanques estudados.....	48
3.2.2. Tanque de armazenamento de Etanol/Metanol - D0910.....	49

3.2.3.	Tanque de armazenamento de DMF - D0105 e DMF refinada – D0403.....	50
3.2.4.	Tanque de armazenamento de Furfural, D0108 e D0110	50
3.2.5.	Análise de riscos	51
3.2.5.1.	Matriz de Avaliação de Risco da Repsol	51
3.2.5.2.	Metodologia de justificação de investimento por segurança ou ambiente.....	55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1.	Resultados do dimensionamento das válvulas do sistema de <i>blanketing</i>	56
4.1.1.	Resultados obtidos para o dimensionamento das válvulas de expiração do sistema de <i>blanketing</i>	56
4.1.2.	Resultados obtidos para o dimensionamento das válvulas de inspiração do sistema de <i>blanketing</i> para os três níveis	57
4.1.3.	Resultados obtidos para o dimensionamento do sistema de ventilação de emergência.....	59
4.2.	Comparação de resultados obtidos com sistemas instalados nas fábricas	60
4.2.1.	Resultados para o tanque de etanol ou metanol – D0910	60
4.2.2.	Análise dos sistemas atualmente instalados.....	61
4.3.	Justificação de investimento	62
4.3.1.	Resultados da análise de riscos	62
4.4.	Comparação da viabilidade económica dos níveis de <i>blanketing</i>	64
5.	CONCLUSÕES	70
	BIBLIOGRAFIA	74
	ANEXO 1: Impresso de Avaliação do Risco associado à autorização de um projeto.....	78
	ANEXO 2: Impresso de Avaliação do Risco associado à autorização de um projeto preenchido..	80

Índice de Figuras

Figura 1 - Complexo Petroquímico de Sines	8
Figura 2 - Diagrama simplificado das interações entre as diferentes fábricas.....	9
Figura 3 - Flowsheet simplificado da fábrica de butadieno	11
Figura 4 - Flowsheet simplificado da fábrica de ETBE/MTBE	13
Figura 5 - Reação do metanol ou etanol com isobuteno para formar MTBE ou ETBE ...	14
Figura 6 - Estrutura molecular da DMF.....	18
Figura 7 - Triângulo do Fogo.....	22
Figura 8 – Antigos sistemas de válvulas para blanketing [41]	34
Figura 9 – Válvula de inspiração e válvula de expiração. [42].....	35
Figura 10 - Sistemas modernos de blanketing [41]	36
Figura 11 - Sistema de ventilação de emergência do tipo tampa calibrada com pesos [44]	37
Figura 12 - Tapa-chamas de fim de linha (a) e tapa-chamas em linha (b) [47]......	38
Figura 13 - Tipos de teto de tanques	39
Figura 14 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0910 (opção A)	66
Figura 15 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0910 (opção B).....	67
Figura 16 - Opção A vs opção B do tanque D0910	67
Figura 17 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0105	68
Figura 18 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0403	68
Figura 19 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0108	69
Figura 20 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0110	69

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Relação entre o tipo de acidentes e o potencial para fatalidades e perdas económicas [2].....	2
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do metanol.....	15
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do etanol.....	16
Tabela 4 - Propriedades físico químicas da DMF.....	18
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do furfural.....	19
Tabela 6 - Técnicas para o desenho seguro	21
Tabela 7 - Classificação de Zonas ATEX.....	27
Tabela 8 - Classificação de Áreas ATEX	28
Tabela 9 – Classificação ATEX dos tanques [33] [6].....	28
Tabela 10 - Diferenças dos três níveis de blanketing [39].....	31
Tabela 11 - Tabela de correlação de intervalo experimental mínimo de segurança e grupo (IEC)	38
Tabela 12 - Fator Y	44
Tabela 13 - Fator C	45
Tabela 14 - Distribuição de Áreas de superfície molhada por Calor transferido e respetiva equação.	48
Tabela 15 - Dados comuns a todos os tanques	49
Tabela 16 – Dados para dimensionamento das válvulas do sistema de blanketing do D0910.....	49
Tabela 17 - Dados para dimensionamento do sistema de ventilação de emergência do D0910.....	49
Tabela 18 – Dados para dimensionamento das válvulas do sistema de blanketing do D0105 e D0403.....	50
Tabela 19 - Dados para dimensionamento do sistema de ventilação de emergência do D0105 e do D0403	50
Tabela 20 – Dados para dimensionamento das válvulas do sistema de blanketing do D0108 e D0110.....	51
Tabela 21 - Dados para dimensionamento do sistema de ventilação de emergência do D0108 e do D0110.....	51
Tabela 22. Matriz das Consequências. Método CEL.....	52
Tabela 23. Matriz de Exposição. Método CEL.....	53
Tabela 24. Matriz de Probabilidade. Método CEL	53

Tabela 25. Matriz do Risco. Método CEL.....	54
Tabela 26 – Caudal mínimo necessário para as operações de importação dos tanques ...	56
Tabela 27 - Caudal mínimo das válvulas do sistema de blanketing durante operações de exportação, e volume de azoto de reserva necessário.....	57
Tabela 28 - Calor transferido e caudal mínimo para a ventilação de emergência.....	59
Tabela 29 - Comparação sistema instalado com o dimensionamento realizado.....	60
Tabela 30 - Comparação sistema montado com o dimensionamento realizado.	61
Tabela 31 - Custos de azoto anuais.....	64
Tabela 32 - Análise económica.....	65

Siglas e abreviaturas

API – American Petroleum Institute / Instituto Americano do Petróleo

ATEX – Atmosferas explosivas

CEL – Consequência, exposição e probabilidade

CSP – Complete Saturation Process / Processo de Saturação Completa

DMF – Dimetilformamida

EBA – Copolímero de Etileno com Acrilato de Butilo

ETBE - Etil-tert-butil-éter

LII - Limite inferior de inflamabilidade

LSI – Limite superior de inflamabilidade

MTBE - metil-tert-butil-éter

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

Q – Calor transferido

q – Caudal mínimo de ventilação de emergência

TWA – Superfície molhada

V_i – Caudal de inspiração

V_{op} – Caudal de expiração

V_{ot} – Caudal de expiração devido a efeitos térmicos

V_{pe} – Caudal de exportação

V_{pf} – Caudal de importação do tanque

V_t – Volume de gás inerte de reserva

V_{tk} – Volume do tanque

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A indústria petroquímica tem um papel fundamental no crescimento económico de um país. Este tipo de indústria produz as matérias-primas para outras indústrias dos setores da construção civil, têxtil, agricultura, automóvel, elétrico e eletrónico entre outros setores cruciais ao funcionamento da sociedade moderna.

Os processos de transformação química realizados na indústria petroquímica são diversos, envolvendo vários tipos de operações nas quais se incluem a armazenagem de substâncias em tanques. Para que estes processos sejam realizados de forma segura, é necessária a compreensão dos perigos e riscos associados às substâncias químicas manipuladas, as suas reações e armazenagem. Uma vez que são utilizadas grandes quantidades de substâncias gasosas e líquidas que são inflamáveis e/ou tóxicas, a indústria petroquímica é considerada como altamente perigosa. [1]

O perigo é definido como uma condição química ou física que tem o potencial de causar dano a pessoas, propriedade ou ambiente. Devido à natureza intrínseca do perigo, é necessário prevenir que o perigo manifeste riscos. O risco é a manifestação das consequências derivadas do perigo, ou seja, o risco é a medida das lesões ao ser humano, danos ambientais ou perdas económicas. A presença e armazenamento de substâncias perigosas pode ser associada a três tipos de riscos: fogos, explosões e libertação de substâncias tóxicas.

O risco é mensurável através da probabilidade e da magnitude de perda ou lesão. Para evitar a manifestação do risco é necessário tomar ações sobre o mesmo, ou seja, fazer segurança. Esta consiste na prevenção de acidentes através do uso de tecnologias para identificar perigos e riscos derivados dos processos químicos e eliminá-los antes que ocorra o acidente.

As substâncias inflamáveis e/ou tóxicas utilizadas na indústria petroquímica são armazenadas em tanques. Estes tanques são potenciais fontes de risco devido ao volume e à natureza dos produtos armazenados. Uma vez que estas substâncias possuem um elevado potencial para originar fogos e/ou explosões com consequências para a saúde humana, é necessário aplicar medidas de segurança e controlo de riscos nestes equipamentos de modo a minimizar a manifestação destas consequências.

Existem várias formas de controlo de riscos, no entanto, para aplicar a metodologia mais correta é necessário investigar e perceber os padrões dos acidentes nestes equipamentos. É possível relacionar a probabilidade de ocorrência dos tipos de acidentes mais comuns com o potencial para fatalidades e o potencial para perdas económicas.

A tabela 1 mostra um claro padrão entre o tipo de acidentes que ocorrem na armazenagem de substâncias perigosas na indústria petroquímica, o potencial para fatalidades e o potencial para perdas económicas. [2]

Tabela 1 – Relação entre o tipo de acidentes e o potencial para fatalidades e perdas económicas [2]

Tipo de acidente	Probabilidade de ocorrência	Potencial para fatalidades	Potencial para perdas económicas
Fogo	Alta	Baixa	Media
Explosão	Media	Media	Alta
Libertação de substâncias tóxicas	Baixa	Alta	Baixa

Como exemplo do impacto dos acidentes resultantes da falta de medidas de prevenção e controlo de acidentes na armazenagem de substâncias perigosas na indústria petroquímica, temos o exemplo ocorrido no dia 17 de julho de 2007, onde aconteceu uma explosão seguida de um fogo nas instalações da “Barton Solvents” em Wichita, Estados Unidos da América. A explosão inicial ocorreu num tanque de armazenamento de solvente à base de nafta. Os vapores inflamáveis entraram em contacto com uma chispa que se formou devido à presença de eletricidade estática durante a exportação do produto. Foi necessário prestar assistência médica a onze residentes e um bombeiro. Foi necessário evacuar seis mil residentes e as instalações sofreram danos significativos com a destruição da zona de armazenagem. A unidade esteve parada durante vários meses. O tanque desta unidade não possuía qualquer sistema que prevenisse a saída dos vapores inflamáveis para o exterior. [3]

Um dos principais sistemas para garantir a segurança em matéria de armazenamento de substâncias perigosas é o *blanketing*. Este sistema tem o objetivo de criar uma barreira entre o produto inflamável e o meio exterior com recurso a um gás inerte de forma a garantir que o espaço de vapor do equipamento possui uma atmosfera incapaz de sustentar uma combustão e que esta é mantida durante as condições normais de operação no tanque. [4]

Tanto a inertização como o *blanketing* são termos comuns na indústria petroquímica e muitas vezes confundidos como sendo a mesma operação. Inertização tem um significado mais abrangente e consiste no processo de empurrar para o exterior os gases voláteis presentes na atmosfera de um espaço confinado (interior de equipamentos ou linhas de processo) com um gás inerte, tornando esse espaço incapaz de sustentar uma combustão, é uma operação de limpeza. O *blanketing* refere-se especificamente à introdução de um gás inerte no espaço de vapor de um tanque com o objetivo de manter a atmosfera desse espaço inerte, impossibilitando a ocorrência de uma combustão, o *blanketing* pressupõe que essa atmosfera é mantida, e contrariamente à inertização, a introdução e retirada de gás é uma operação que ocorre várias vezes durante a normal operação de um tanque. [37]

Quando é retirado o produto armazenado no tanque (normalmente através de uma bomba), operação denominada exportação, aumenta o volume do espaço de vapor no interior do equipamento. O volume do espaço de vapor tem de ser preenchido com gás para evitar a subpressão e consequente colapso do tanque. Se não existir um sistema de *blanketing*, o espaço de vapor do tanque fica preenchido com ar atmosférico que ao misturar-se com os componentes inflamáveis do produto armazenado, forma uma mistura que em contacto com uma fonte de ignição dá origem a uma combustão. Para contrariar este efeito, o sistema de *blanketing* introduz um gás inerte (como por exemplo azoto) nesse espaço através da abertura de uma válvula, chama-se a este processo inspiração.

Quando é feito o enchimento do tanque com a substância a armazenar (normalmente através de uma bomba), operação denominada como importação, para evitar a sobrepressão e consequente rotura do tanque, a mistura gasosa do espaço de vapor é libertada para o exterior via abertura da válvula de expiração do sistema de *blanketing*. Como o espaço de vapor estava previamente inertizado, o gás libertado não tem possibilidade de dar origem a um fogo ou explosão.

Estes sistemas são utilizados em vários tanques de armazenamento do Complexo Industrial da Repsol, localizado em Sines, Portugal. Os sistemas de proteção dos tanques de armazenamento de substâncias perigosas que pertencem à fábrica de butadieno e de ETBE/MTBE do Complexo Industrial da Repsol foram instalados durante a construção destas unidades, em 1982 e 1992 respetivamente, pelo que poderão estar tecnologicamente desatualizados. Devido à perigosidade de algumas substâncias armazenadas, cinco tanques foram dotados de dois sistemas de *blanketing*. Um dos sistemas protege o tanque de etanol/metanol (fábrica de ETBE/MTBE) e o outro sistema protege em simultâneo quatro

tanques: dois dos tanques contêm DMF (Dimetilformamida) e os outros dois tanques armazenam furfural. [5], [6]

Na indústria petroquímica são utilizadas normas internacionais de engenharia com o objetivo de normalizar os vários sistemas implementados nesta indústria, sendo de enorme importância para a partilha de informações entre as diferentes empresas do setor petroquímico a nível mundial. Com o aparecimento da indústria petroquímica foi criado em 1911 o *American Petroleum Institute* (API), este instituto tem lançado padrões para a indústria petroquímica que apesar de não serem legalmente vinculativos, são utilizados extensamente pela indústria petroquímica a nível mundial devido a serem uma vasta fonte de conhecimento e práticas adotadas pela indústria. A norma API2000 sétima edição, “Ventilação de tanques atmosféricos e de baixa pressão”, é uma norma de engenharia extensa, onde são descritas as metodologias e requisitos de segurança para fazer o dimensionamento dos sistemas de proteção de tanques atmosféricos e as boas práticas a serem seguidas pela indústria petroquímica em matérias de segurança de equipamentos de armazenamento de substâncias perigosas. É com base nesta norma que se fazem os dimensionamentos dos sistemas de *blanketing*. Ao longo dos anos, esta norma tem sofrido várias revisões estando atualmente na sua sétima edição. Além da metodologia definida pela norma API2000, também é utilizada a metodologia CEL (consequência, exposição e probabilidade). Esta metodologia, desenvolvida pelo grupo Repsol, consiste numa avaliação sistemática dos riscos tendo por base a consequência, exposição e probabilidade. Esta metodologia pretende avaliar a eficiência dos sistemas implementados e ser um justificativo para o investimento nos equipamentos de prevenção. [7],[8]

Os sistemas de *blanketing* são sistemas de extrema importância para a segurança das instalações petroquímicas e das pessoas que trabalham nas fábricas que utilizam substâncias perigosas. Neste trabalho foi feita a avaliação dos sistemas de *blanketing* dos tanques de armazenamento de substâncias perigosas de uma Fábrica de butadieno e de ETBE/MTBE, avaliar se os mesmos cumprem os requisitos da norma API2000, avaliar economicamente a viabilidade dos mesmos e aplicar a metodologia CEL para aprovar um investimento caso seja necessário aplicar alterações aos sistemas de *blanketing* instalados nesses tanques.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é verificar a conformidade com a norma API2000, dos sistemas de *blanketing* atualmente instalados nos tanques de armazenamento de substâncias perigosas da fábrica de butadieno e fábrica de etbe/mtbe.

Para alcançar este objetivo foram definidas as seguintes tarefas:

- Descrever a metodologia para fazer o dimensionamento e adequação dos sistemas de *blanketing*, com base na norma API2000. Estes dimensionamentos são feitos através do cálculo dos caudais volumétricos mínimos de gás inerte necessários a inspirar e expirar pelas válvulas de *blanketing*, do caudal volumétrico mínimo da válvula de ventilação de emergência e do volume de gás inerte de reserva necessário para alimentar o sistema.

- Identificar os equipamentos periféricos necessários para adequar o sistema de *blanketing* aos seus diferentes níveis.

- Realizar o levantamento das características técnicas dos tanques, condições normais de operação, características das válvulas de *blanketing*, equipamentos periféricos associados ao sistema de *blanketing* atualmente instalados e características físico-químicas dos produtos armazenados em cada um dos tanques.

- Aplicar a metodologia definida na norma API2000 de forma a obter os caudais de gás inerte mínimos para os sistemas de *blanketing* (tanto para inspiração como para expiração e válvula de ventilação de emergência).

- Comparar os valores obtidos com a aplicação da metodologia definida, com as características técnicas do sistema de *blanketing* atualmente instalado nos tanques e verificar a necessidade de equipamentos adicionais.

- Preencher o impresso de justificação de investimento de segurança através da metodologia de Avaliação de Risco da Repsol.

- Realizar um estudo de viabilidade económica para definir qual o nível de *blanketing* mais adequado para instalar nos casos em que os sistemas de *blanketing* não se apresentem em conformidade com os requisitos da norma API2000.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Complexo Industrial de Sines

O Complexo Industrial de Sines é parte integrante do grupo Repsol. A Repsol é uma empresa espanhola internacional integrada com negócios relacionados com gás e petróleo, ou seja, exploração, produção, refinação, química, comercial e gás natural liquefeito. [7]

A decisão de contruir o Complexo Petroquímico de Sines foi tomada em 1970 e em 1981 entrou em funcionamento. Localiza-se a cerca de cinco quilómetros de Sines (coordenadas 37,98° de latitude e -8,82° de longitude), com uma área aproximada de cento e trinta hectares. A figura 1 mostra uma visão de topo do Complexo Industrial de Sines e as várias unidades de produção, utilidades, armazenagem e movimentação de produtos.



Figura 1 - Complexo Petroquímico de Sines

A figura 2 representa de forma simplificada as várias ligações entre as diferentes unidades do Complexo Industrial de Sines. Todo o processo produtivo tem início na fábrica de *Steam Cracking* que produz a matéria-prima das fábricas das Poliolefinas e fábrica de butadieno, que por sua vez fornece a matéria-prima à fábrica de ETBE/MTBE. A área de Energia e Utilidades é comum a todas as unidades fornecendo eletricidade, vapor e água de arrefecimento.

- Existe também a área de Energia & Utilidades que incorpora uma central termoelétrica para produção de eletricidade, vapor e calor, uma instalação de produção de água desmineralizada e uma estação de tratamento de efluentes.

- Existem várias áreas de apoio no Complexo Industrial, tais como uma unidade de logística e expedição de poliolefinas, laboratórios de qualidade, um posto de comando de intervenção, um posto médico e um parque de resíduos, disponíveis 24 horas.

- Os equipamentos (tanques de armazenamento de substâncias perigosas e os seus sistemas de *blanketing*) estudados neste trabalho encontram-se nas fábricas de Butadieno e de ETBE/MTBE. [9], [7]

2.1.1. Fábrica de Butadieno

Para o processo da fábrica de butadieno são armazenadas duas substâncias, a DMF (dimetilformamida) e o furfural.

A DMF fresca (dimetilformamida) é armazenada no tanque D0105, em forma de cilindro, que opera com uma pressão de funcionamento igual à pressão atmosférica. O volume total deste tanque é de 235 m³, o caudal máximo de importação é 118,5 m³/h e o caudal máximo de exportação é de 137 m³/h. [10]

A DMF recuperada é armazenada no tanque D0403, em forma de cilindro, com uma pressão de funcionamento de 300 kPa. O volume total deste tanque é de 20 m³, o caudal máximo de importação de DMF recuperada é 2 m³/h e o caudal máximo de exportação é de 3 m³/h. [11]

O furfural é armazenado em dois tanques, D0110 e D0108, ambos do tipo cilíndrico, com o volume de 13,8 m³ e 9,6 m³ respetivamente. Ambos importam furfural com um caudal máximo de 0,1 m³/h cada um e exportam ambos para o processo com um caudal máximo de 0,01 m³/h cada um. O D0110 opera a uma pressão de 400 kPa e o D0108 opera a uma pressão de 300 kPa. [12], [13]

Estes quatro últimos tanques possuem um sistema de *blanketing* comum. A inspiração de azoto é feita através de uma válvula denominada PCV0104, que permite um caudal volumétrico máximo de azoto de 160 Nm³/h. Todos os tanques possuem sistemas de ventilação de emergência, assegurado por uma válvula, no entanto não existe documentação técnica relativa aos mesmos.

A expiração é feita de forma individualizada em cada um dos tanques. O tanque D0105 faz a expiração com um caudal máximo de 160 Nm³/h através da válvula, o tanque D0110 faz a expiração com um caudal máximo de 9 Nm³/h através da válvula SV0131, o tanque D0108 faz a expiração com um caudal máximo de 3 Nm³/h através da válvula SV0132 e o tanque D0403 faz a expiração com um caudal máximo de 11 Nm³/h através da válvula SV0407. Na configuração atual do sistema, a expiração é feita para a atmosfera. Estas válvulas também funcionam como válvulas de subpressão, onde no caso de os tanques entrarem em subpressão, a válvula abre permitindo a entrada de ar do exterior e evitando o colapso dos tanques. [14]

A fábrica de Butadieno, foi licenciada pela Nippon-Zeon e teve a Linde AG como empreiteiro; o seu arranque foi no ano de 1982. Esta fábrica, também conhecida como unidade de purificação de Butadieno, faz a extração de 1,3-Butadieno da corrente de fração C₄ (fração rica em hidrocarbonetos com 4 carbonos) proveniente da fábrica de *Steam Cracking* ou proveniente do Terminal Petroquímico, quando importada via navio.

O processo desta fábrica é complexo, no entanto, a figura 3 apresenta um *flowsheet* simplificado destacando os tanques estudados (tanque de DMF fresca, DMF recuperada e furfural), as substâncias envolvidas e as várias secções principais da fábrica.

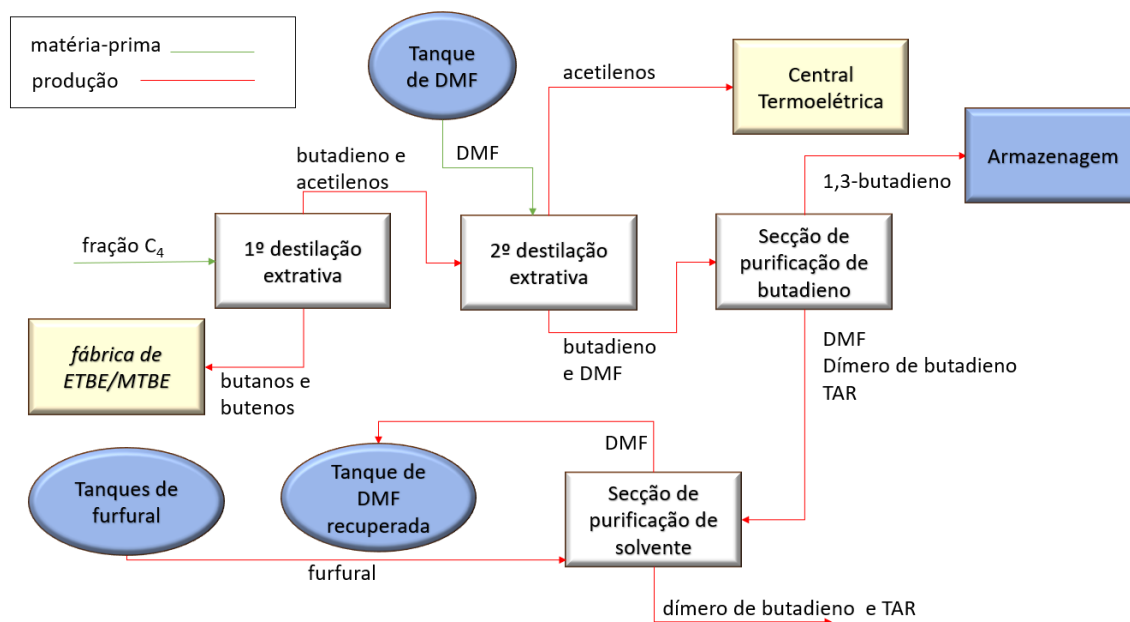


Figura 3 - Flowsheet simplificado da fábrica de butadieno

A fábrica de Butadieno é dividida em quatro secções:

- 1º Destilação extrativa
- 2º Destilação extrativa
- Purificação do Butadieno
- Purificação do Solvente.

A fração C₄ é processada nas três primeiras secções da fábrica. A DMF (Dimetilformamida) é utilizada como solvente de extração nas duas primeiras secções. Na 1º Destilação extrativa, a corrente de C₄ é dividida em duas frações, butanos e butenos que são menos solúveis no solvente DMF, e butadieno e acetilenos que são mais solúveis no solvente. Os butanos e butenos são enviados para a fabrica de ETBE/MTBE. O butadieno e os acetilenos são enviados para a segunda secção.

Na segunda secção o butadieno é separado dos acetilenos, utilizando mais uma vez a DMF como agente de extração.

O butadieno extraído na segunda secção é enviado para a unidade de purificação de butadieno onde é purificado conforme especificações de produto em duas colunas de fracionamento.

Parte do 1,3-butadieno é enviado em fase líquida para as esferas de armazenagem de butadieno no Terminal Petroquímico para exportação.

A corrente de gás acetilénico é enviada para a central termoelétrica onde é utilizado como combustível.

A DMF contaminada com água, dímero de butadieno e TAR seguem para a quarta e última secção, onde é feita a purificação do solvente, utilizando uma destilação simples para recuperar a DMF. O furfural é utilizado nesta secção para agregar a sujidade e ajudar a purificação da DMF. [15]

2.1.2. Fábrica de ETBE/MTBE

A fábrica de ETBE/MTBE utiliza isobutenos, e etanol ou metanol como matérias-primas. O etanol ou metanol são armazenados no tanque D0910 que opera à pressão atmosférica e tem um volume total de 130 m³. O caudal máximo de importação é de 26 m³/h e o caudal máximo de exportação é de 3,6 m³/h.

A expiração do sistema de *blanketing* deste tanque é feito pela válvula SV0115 que admite um caudal total de 170 Nm³/h. Esta válvula tem um tapa-chamas associado, mas já não existe documentação do mesmo, a sua existência foi comprovada no local. Esta válvula também é responsável por proteger o tanque dos efeitos de subpressão, ou seja, a válvula abre permitindo entrada de ar atmosférico para o interior do tanque evitando o seu colapso. [16]

O caudal de gás inerte do sistema de *blanketing* deste tanque é feito por uma válvula de inspiração denominada PCV989 que tem um caudal máximo de 35 Nm³/h de azoto. Este tanque também possui um sistema de ventilação de emergência, no entanto não existe documentação técnica relativa ao mesmo.

A fábrica de ETBE/MTBE foi licenciada pela UOP/HUELS (para MTBE), construída pelo empreiteiro Técnicas Reunidas; o seu arranque foi em 1992.

A figura 4 representa o *flowsheet* simplificado da fábrica de ETBE/MTBE onde foram destacadas as substâncias envolvidas no processo da fábrica, as várias secções da fábrica e o tanque de etanol ou metanol, que foi alvo de estudo.

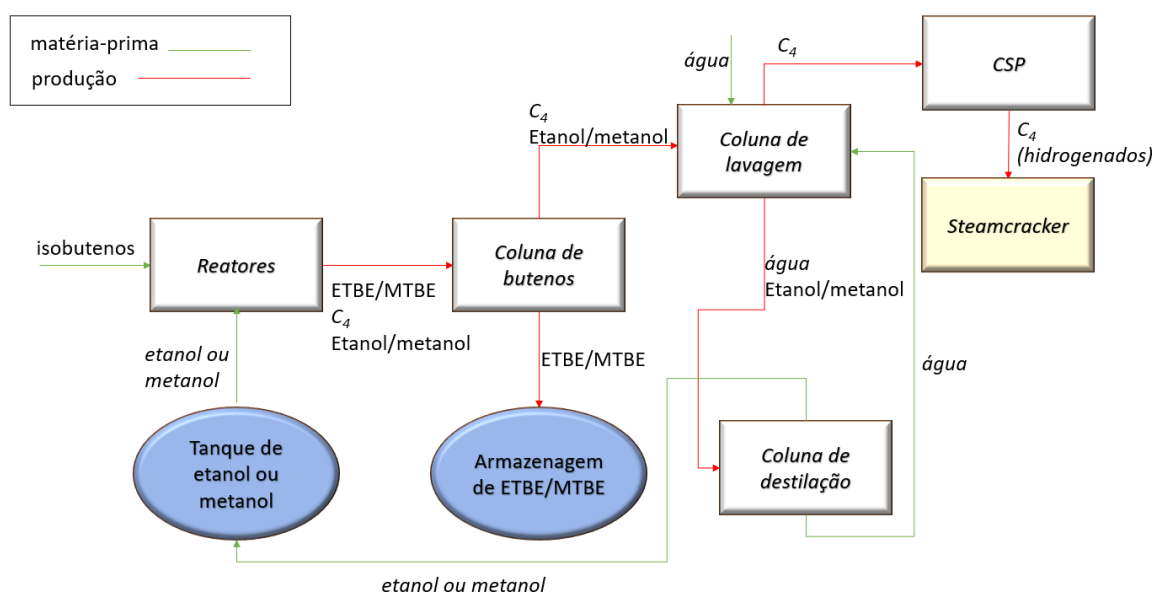


Figura 4 - Flowsheet simplificado da fábrica de ETBE/MTBE

O ETBE ou MTBE obtém-se a partir da reação do isobuteno (butenos e butanos) proveniente da fábrica de butadieno e da fábrica de *Steamcracking*, com etanol ou metanol adquirido no exterior.

Esta reação (representada na figura 5) ocorre nos reatores que contêm um catalisador à base de resinas onde se dá uma reação de esterificação parcial. O efluente dos reatores é uma corrente composta por ETBE ou MTBE, etanol ou metanol e diversos C₄ (n-butenos) que não reagiram.

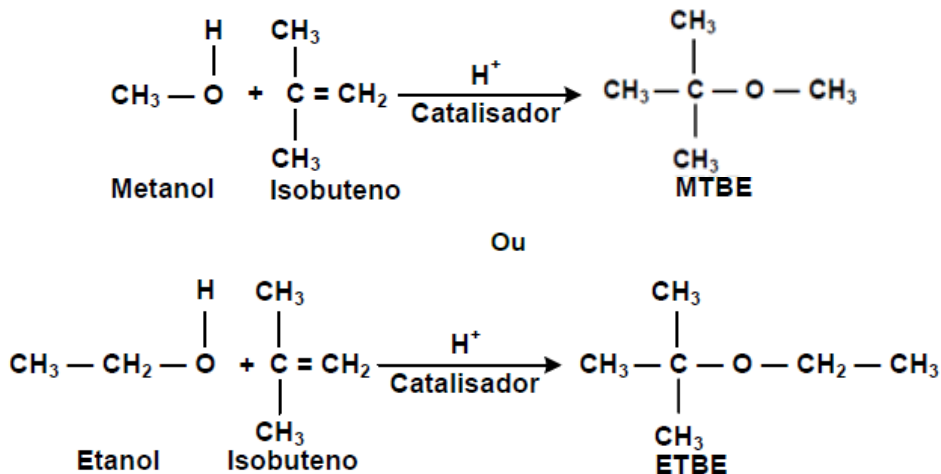


Figura 5 - Reação do metanol ou etanol com isobuteno para formar MTBE ou ETBE

Esta corrente é enviada para uma coluna de butenos onde o ETBE/MTBE é recuperado pelo fundo, a corrente de topo é enviada para uma coluna de lavagem onde com recurso a água o etanol ou metanol são separados dos diversos C₄.

O etanol ou metanol misturados com água são enviados para uma coluna onde ambos os componentes são separados e devolvidos ao processo. Os C₄ são enviados para a unidade de CSP (*Complete Saturation Process*) onde são hidrogenados e enviados para a fábrica de *Steamcracking*. [5]

2.1.3. Utilidades das Fábricas

O azoto utilizado no Complexo Industrial de Sines é proveniente de um fornecedor externo via gasoduto que com um caudal de 16000 Nm³/h. Posteriormente, esta corrente é distribuída pelas diferentes unidades do complexo petroquímico. Esta corrente de azoto é utilizada para inertização de equipamentos e como alimentação dos sistemas de *blanketing*, nos quais se incluem os tanques D0910 (Armazenagem de metanol ou etanol), D0105 (Armazenagem de DMF), tanque D0403 (Armazenagem de DMF refinado), tanques D0108 e D0110 (ambos de armazenagem de furfural). É de referir que não existe armazenagem de azoto. [17]

2.2. Substâncias armazenadas nos tanques estudados

2.2.1. Metanol

O metanol também conhecido como álcool metílico possui a fórmula química de CH_3OH . É uma das matérias-primas mais importantes da indústria química, a qual consome cerca de 85% da produção mundial. É utilizado na indústria química como solvente ou como reagente na síntese de outros produtos químicos como por exemplo o MTBE. A fração sobrando do metanol é utilizada como combustível pelo setor da energia.

As matérias-primas para a produção do metanol são, por exemplo, o gás natural, a biomassa e o dióxido de carbono. Atualmente 90% do metanol é produzido através de *steam reforming*, utilizando o gás natural como matéria-prima. O processo envolve a produção de gás de síntese que é convertido posteriormente em metanol através de um reator catalítico, finalmente o efluente do reator é destilado de forma a purificar o metanol. [18]

Para a aplicação da metodologia da norma API2000 sétima edição, é necessário conhecer as características físico-químicas do metanol, em particular a pressão de vapor e a massa molecular (tabela 2). Destaca-se também nesta tabela, a temperatura de ebulição e temperatura de inflamação, dados importantes do ponto de vista da segurança de processo.

O metanol é utilizado como matéria-prima na fábrica de MTBE para produção de MTBE. É uma matéria-prima vantajosa devido à grande abundância da mesma no mercado e preços mais baixos que o etanol.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do metanol

Formula química	CH_3OH
Massa molecular (g/mol)	32,042
Aspeto	incolor
Densidade (kg/m^3)	790
Temperatura de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	65
Temperatura de inflamação ($^{\circ}\text{C}$)	12,2
Pressão de vapor (kPa a 25°C)	20
Limite inferior de inflamabilidade (v/v)	6%
Limite superior de inflamabilidade (v/v)	36,5%

O metanol é um produto químico inflamável, tóxico com potencial para causar efeitos adversos na saúde humana e ambiente. Em contacto com uma fonte de ignição inflama e

arde. O vapor libertado pelo metanol é mais denso que o ar, o que significa que tem o potencial de acumular à superfície ou criar nuvens explosivas. Como solvente, o metanol, mesmo que muito diluído em água, retém as suas propriedades inflamáveis: uma mistura com 75% de água e 25% de metanol mantém-se classificada como uma substância inflamável. A nível toxicológico, o metanol quando ingerido, mesmo em pequenas quantidades, pode causar cegueira irreversível ou morte, também pode ser absorvido pela pele ou absorvido por inalação. [20]

2.2.2. Etanol

O etanol também conhecido como álcool etílico é normalmente produzido via fermentação microbiana, mas também pode ser produzido de forma sintética em processos petroquímicos. A sua produção envolve processos de destilação dos caldos fermentativos de biomassa utilizando o açúcar como matéria-prima. A sua utilização principal é como combustível ou em misturas de combustíveis à base de petróleo, mas também é utilizado na indústria petroquímica, especialmente na produção de ETBE, o que faz com que o ETBE seja considerado semi-renovável. [21], [22]

Tal como para o metanol, para aplicar a metodologia definida na norma API2000 é necessário conhecer as características físico-químicas do etanol (tabela 3). Destacam-se mais uma vez a massa molecular, e a pressão de vapor da substância.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do etanol

Formula química	C ₂ H ₅ OH
Massa molecular (g/mol)	46,07
Aspetto	incolor
Densidade (kg/m³)	789
Temperatura de ebulição (°C)	78,5
Temperatura de inflamação (°C)	12,8
Pressão de vapor (kPa a 25°C)	6,66
Limite inferior de inflamabilidade (v/v)	3,5%
Limite superior de inflamabilidade (v/v)	19%

O etanol é uma matéria-prima da fábrica de ETBE, o seu valor de mercado é superior ao metanol, as principais vantagens do etanol em relação ao metanol são o seu potencial como matéria-prima ou combustível renovável e não ser um contribuidor para os gases de

efeito de estufa (ao contrário dos compostos petrolíferos). A renovabilidade do etanol ocorre devido à sua produção ter origem na biomassa de origem vegetal, a qual realiza o seu crescimento via fotossíntese, o que faz com que ocorra a absorção das emissões de carbono para a atmosfera provenientes do uso do etanol. A produção de etanol não é sem desvantagens, é necessário focar a agricultura para a produção de biomassa, isto implica o uso de áreas extensas de solo agrícola e recursos que poderiam ser investidos na agricultura alimentar. [21]

O etanol é uma substância altamente volátil, que forma azeótropos com água e com a maioria dos solventes orgânicos o que resulta numa reação ligeiramente exotérmica. O limite de inflamabilidade baixo do etanol (3,5% v/v) é um indicador do nível de perigosidade desta substância sendo necessárias precauções de segurança importantes para o seu armazenamento, como evitar a proximidade de comburentes e fontes de ignição. Os materiais onde é feito o seu armazenamento devem ser tidos em conta. As ligas de alumínio e níquel ou alumínio e magnésio não devem ser utilizadas nos tanques de armazenamento do etanol pois o etanol causa uma acelerada corrosão destas ligas aumentando significativamente o risco de derrames. É recomendado o uso de aço inoxidável como liga de eleição para tanques de armazenamento de etanol. São também recomendações de segurança no armazenamento do etanol evitar o enchimento dos tanques até ao topo, não deixando espaço de vapor suficiente e podendo causar rotura do tanque devido ao aumento de pressão devido à vaporização do etanol. [23]

2.2.3. DMF

A N,N-dimetilformamida também conhecida como DMF é um solvente polar e é considerada um solvente orgânico universal devido a sua grande miscibilidade com a água e com a maioria dos solventes orgânicos. As suas propriedades como solvente têm uma vasta aplicação a nível industrial como por exemplo a produção de fibras sintéticas, cabedal sintético, resinas de poliuretano, butadieno e vários produtos farmacêuticos. [24]

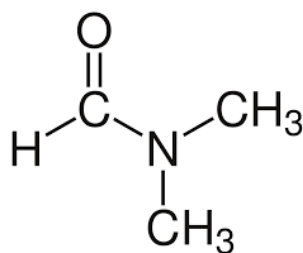


Figura 6 - Estrutura molecular da DMF

A DMF é facilmente absorvida pela pele e pode causar danos severos ao fígado. Uma vez que a DMF é uma substância embriotóxica e teratogénica (causa danos ao embrião humano), é altamente recomendado evitar a exposição de mulheres grávidas a esta substância. Os vários estudos evidenciam uma relação entre a DMF e cancro das células germinais dos testículos. Isto faz com que a DMF seja classificada como uma substância CMR (mutagénica, carcinogénica e tóxica para a reprodução). [25]

A DMF ataca ligas metálicas compostas por cobre e alumínio; também ataca materiais como o plástico e borracha sendo recomendado o seu armazenamento e manuseamento em equipamentos construídos com aço temperado. É também recomendado que seja armazenada em condições à prova de fogo e que esteja afastada de agentes oxidantes, halogéneos, alquilo-alumínio e hidrocarbonetos halogenados uma vez que faz reações violentas quando misturada com estas substâncias. [27]

A tabela 4 apresenta dados que serão necessários para a aplicação da metodologia definida pela norma API2000, os dados relevantes a destacar são, tal como anteriormente, a massa molecular e a pressão de vapor. Do ponto de vista da segurança de processo destacam-se os limites de inflamabilidade, que são bastante baixos.

Tabela 4 - Propriedades físico químicas da DMF

Formula química	C ₃ H ₇ NO
Massa molecular (g/mol)	73,09
Aspeto	Incolor/amarelado
Densidade (kg/m³)	944
Temperatura de ebulição (°C)	153
Temperatura de inflamação (°C)	57
Pressão de vapor (kPa a 25°C)	0,5
Limite inferior de inflamabilidade (v/v)	2,2%
Limite superior de inflamabilidade (v/v)	16%

Na fábrica de Butadieno, a DMF é utilizada como solvente para a recuperação do 1,3-butadieno via destilação extrativa. Uma vez que as temperaturas de ebulição das várias substâncias químicas presentes na corrente de C₄, utilizada para produção de butadieno, são muito próximas, são criados vários azeótropos que impossibilitam o uso de métodos de destilação convencional, para solucionar este problema é utilizada a destilação extrativa.

As principais vantagens deste solvente é o facto de ser utilizado em duas destilações extrativas sequenciais, uma primeira extração onde se separa o butadieno e o acetileno dos compostos não desejados e uma segunda extração onde devido as características da DMF como solvente é possível fazer nova separação, mas desta vez separando o butadieno do acetileno que é dissolvido na DMF. Após estas duas operações de destilação extrativa é possível separar a DMF do acetileno através de uma destilação simples e recuperar o solvente. [26]

2.2.4. Furfural

O furfural pode ser produzido utilizando espigas de milho como matéria-prima, mas também cascas de arroz, resíduos de linho, cascas de semente de algodão, madeira ou bagaço obtido da cana-de-açúcar. Destas matérias de origem vegetal, as espigas de milho e o bagaço, são utilizados em cerca de 98% da produção mundial. O primeiro processo para produção de furfural para uso comercial foi desenvolvido em 1921 pela empresa Quaker Oats. Este processo utiliza temperaturas na ordem dos 150°C e ácido sulfúrico como catalisador. Este processo ainda continua a ser utilizado com otimizações ao longo dos anos. [28]

O furfural é um derivado do furano. Nos últimos anos tem ganho maior relevância como alternativa para a produção de antácidos, fertilizantes, plásticos e tintas. Devido à sua origem vegetal é uma substância química com enorme potencial de sustentabilidade na produção de combustíveis. A sua produção, do ponto de vista químico, consiste na desidratação de açúcares com cinco carbonos, açúcares provenientes da hemicelulose presente na biomassa. [29]

A aplicação da norma API2000 necessita de alguns dados da substância armazenada (tabela 5). A pressão de vapor e a massa molecular são dados relevantes para a aplicação da norma API2000. Destacam-se também os limites de inflamabilidade, parâmetros importantes para a segurança de processo.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do furfural

Formula química	C ₅ H ₄ O ₂
Massa molecular (g/mol)	96,08
Aspeto	Amarelo/âmbar
Densidade (kg/m³)	1160

Temperatura de ebulição (°C)	161,7
Temperatura de inflamação (°C)	61,7
Pressão de vapor (kPa)	0,26
Limite inferior de inflamabilidade (v/v)	2,1%
Limite superior de inflamabilidade (v/v)	19,3%

Na fábrica de Butadieno o furfural é utilizado como inibidor de sujidade. É adicionado à corrente de solvente (DMF) de circulação onde reage com os compostos C₅ dando origem ao *TAR* que é posteriormente removido. Isto garante que o solvente recuperado não possui contaminantes. [15]

2.3. Segurança de Processo

Na indústria petroquímica, as fábricas são obrigadas por lei a ter programas de segurança. A segurança é um termo geral e podemos dividi-la em duas áreas principais, a segurança ocupacional e a segurança de processo.

A segurança ocupacional é o conceito mais comum e foca-se na segurança individual dos trabalhadores. O objetivo da segurança ocupacional é prevenir que ocorram acidentes de trabalho como quedas, cortes, entorses, trabalhadores serem atingidos por objetos, lesões por movimentos repetitivos, doenças profissionais, entre outros.

A segurança de processo é a área de segurança onde podemos incluir a segurança dos tanques de armazenamento de substâncias perigosas. Esta disciplina foca-se na prevenção de fogos, explosões e acidentes relacionados com a libertação de substâncias químicas nas instalações processuais. Também faz parte do foco da segurança de processo a preparação, mitigação, resposta e restabelecimento da normalidade quando ocorrem eventos catastróficos resultantes da libertação de substâncias químicas ou energia dos processos fabris. [30]

Uma fábrica que seja intrinsecamente segura utiliza a química e a física para prevenir acidentes em vez de utilizar sistemas de controlo, sistemas de bloqueios, redundâncias ou procedimentos de operação especiais. As fábricas que são intrinsecamente seguras são tolerantes a erros e geralmente mais eficientes a nível de custos, possuem processos que não necessitam de equipamentos e sistemas de segurança complexos, utilizam procedimentos simples e de fácil operação e têm elevados níveis de fiabilidade. Fábricas

intrinsecamente seguras possuem equipamentos mais pequenos, temperaturas e pressões de operação razoáveis e, por sua vez, custos de operação menores.

De forma geral, a segurança do processo depende de várias camadas de proteção. A primeira camada de proteção é o próprio processo, este deve ser de base seguro, especialmente nas reações químicas envolvidas. As camadas subsequentes incluem sistemas de controlo, bloqueios, sistemas de paragem de emergência, sistemas protegidos, alarmes e planos de resposta à emergência. A segurança deve fazer parte de todo o processo fabril, ou seja, ser inerente a todos os equipamentos, processos, engenharia e *layout* de uma fábrica. A melhor abordagem na prevenção de acidentes é eliminar os perigos ou situações que possam potenciar o surgimento de situações perigosas, ainda na fase de projeto.

Mesmo numa instalação fabril já existente é possível que esta possa ser modificada de forma a aumentar a segurança intrínseca em todas as fases do seu ciclo de vida. Nesta fase, os engenheiros de processo, químicos e engenheiros de segurança possuem maior liberdade para alterar o *layout* fabril ou especificar tecnologias alternativas ao próprio processo inicialmente escolhido. Na tabela 6 são apresentados vários caminhos para o *layout* seguro, e respetivas tecnologias ou técnicas utilizadas. [2]

Tabela 6 - Técnicas para o desenho seguro

Caminhos	Técnicas e/ou tecnologias utilizadas
Minimizar	Substituir reatores volumosos que funcionam em sistema de <i>batch</i> por reatores contínuos de menor volume. Reduzir o inventário ou volume armazenado de matérias-primas. Melhorar o controlo de modo a reduzir inventário de produtos químicos intermédios perigos. Reduzir atrasos no processo para evitar a formação de produtos não desejados.
Substituir	Utilizar linhas soldadas em vez de linhas unidas por parafusos. Usar solventes menos tóxicos. Usar manómetros mecânicos em vez de manómetros de mercúrio. Usar substâncias químicas com pontos de ebulição maiores, ou propriedades físico químicas menos perigosas. Utilizar água como fluído de transferência de calor em vez de óleo quente.
Moderar	Utilizar pressões de vácuo para reduzir os pontos de ebulição. Reduzir pressões e temperaturas do processo. Refrigerar os recipientes de armazenagem. Dissolver materiais perigosos em solventes seguros. Operar em condições que tornem impossível existirem reações descontroladas. Colocar salas de controlo longe das zonas de operação. Separar salas de bombas das outras salas. Isolar acusticamente linhas e equipamentos com maiores níveis de ruído. Reforçar a estrutura de salas de controlo e tanques.
Simplificar e aumentar a tolerância a erros	Manter sistemas de linhas simples e fáceis de seguir visualmente. Desenhar painéis de controlo fáceis de interpretar. Desenhar a fábrica para ser fácil e segura de intervencionar e manter. Escolher equipamento que necessite de menos manutenção. Escolher equipamento com menores taxas de falha. Acrescentar barreiras antifogo.

O *blanketing* inclui-se em dois dos caminhos possíveis: moderar, fazendo parte das técnicas que promovem a criação de condições de operação que tornam impossível existirem reações descontroladas (impossibilita originar reações exotérmicas de rápida oxidação de um combustível) e na última abordagem como técnica de barreira antifogo (o gás inerte cria uma barreira e ajuda na dissipação de calor proveniente do exterior).

2.3.1. Fogo

O fogo é um dos principais perigos associados à indústria petroquímica. O fogo causa acidentes menos sérios que as explosões ou fugas de produtos tóxicos, mas é um tipo de acontecimento muito mais comum. Para que ocorra um fogo são necessários três elementos: combustível, comburente e uma fonte de ignição/calor. Se uma destas condições não existir, não existe fogo. Se uma destas condições for removida, o fogo é extinto. A relação destes três elementos é tipicamente representada pelo triângulo do fogo conforme a figura 7. [31]



Figura 7 - Triângulo do Fogo

O fogo é uma reação exotérmica de rápida oxidação de um combustível que tenha tido contacto com uma fonte de ignição (energia de ativação). O combustível pode estar na forma sólida, líquida ou gasosa, sendo os dois últimos bastante mais fáceis de acender (necessitam de fontes de ignição com menor energia). A combustão ocorre sempre na fase de vapor, no caso dos líquidos existe vaporização (fase líquida transforma-se em vapor) e no caso dos combustíveis sólidos existe a decomposição (libertação de vapores voláteis de uma substância sólida). Quando o combustível, comburente e uma fonte de ignição estão

presentes em quantidades suficientes, ocorre mistura de vapores de combustível com o comburente e dada a presença de uma fonte de ignição, ocorre o fogo. [2]

2.3.2. Explosões

Fogos e explosões são termos comuns na indústria petroquímica. Fogos podem derivar de explosões e vice-versa, mas existe uma clara diferença entre eles. A principal diferença entre um fogo e uma explosão é a velocidade da libertação de energia: explosões libertam energia muito rápido, na ordem dos microssegundos; os fogos libertam energia de forma lenta. [2]

A explosão é uma libertação de energia rápida, repentina e violenta, a sua força depende da velocidade a que a energia acumulada é libertada. As explosões mais comuns derivam da libertação de energia física. A energia física é por exemplo energia acumulada por gases sob pressão, tensão acumulada em metais ou energia elétrica. Outras fontes de explosões são explosões cuja energia libertada é de origem química, ou seja, energia libertada das reações químicas. Exemplos deste tipo de explosão são as explosões de um tanque devido à combustão de substâncias inflamáveis no seu interior ou explosão de um reator devido à decomposição dos produtos de reação.

Dentro das explosões com origem na combustão de substâncias inflamáveis existem dois tipos: deflagração e detonação. Uma deflagração ocorre quando uma mistura inflamável arde a velocidades subsônicas, ou seja, inferiores a 300 metros por segundo. Numa detonação é formada uma frente de chamas que viaja seguida por uma onda de choque, esta por sua vez é seguida por uma onda de combustão que liberta energia para sustentar a onda de choque. Esta frente de detonação acelera gradualmente até ultrapassar a velocidade do som atingindo velocidades de 2000 a 3000 metros por segundo. Uma detonação gera pressões muito superiores a uma deflagração, enquanto uma deflagração gera pressões de cerca de 8 bar, uma detonação gera pressões superiores a 20 bar.

No passado, a única metodologia para controlar fogos e explosões era eliminar ou reduzir as fontes de ignição. Esta metodologia é insuficiente devido à abundância de fontes de ignição, uma vez que muitas das misturas voláteis necessitam de quantidades de energia muito baixas. Atualmente a melhor metodologia é eliminar fontes de ignição e, em simultâneo, evitar a formação de misturas inflamáveis em condições que permitam ocorrer fogos na presença de uma fonte de ignição. [31]

2.3.2.1. Limites de inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade dependem de vários fatores: temperatura, pressão, mistura combustível-comburente, tamanho, geometria e condução de calor do recipiente onde o líquido inflamável está armazenado e origem da fonte de ignição (como por exemplo a fricção de líquido nas paredes do tanque).

O limite inferior de inflamabilidade (LII) é definido como a concentração mínima de combustível capaz de auto propagar uma chama. O limite superior de inflamabilidade (LSI) é definido como a concentração máxima de combustível capaz de auto propagar uma chama.

Estes limites são de forma genérica considerados 0,5 vezes a concentração estequiométrica do combustível para o limite inferior de inflamabilidade e 3 vezes a concentração estequiométrica do combustível para o limite superior de inflamabilidade. [32]

As informações relativas a estes limites são importantes para cada uma das substâncias armazenadas, especialmente para o caso da aplicação de um sistema específico de *blanketing*, catalogado de nível 1. Este sistema utiliza analisadores de atmosfera e é necessário garantir que o limite inferior de inflamabilidade nunca é atingido no espaço de vapor. Estes limites são normalmente representados como percentagem volume/volume. [33]

2.3.2.2. Classificação de zonas e áreas de explosividade (ATEX)

Nem todos os tanques de armazenagem da indústria petroquímica necessitam de sistemas de *blanketing*. Para definir quais os tanques que, do ponto de vista legal, necessitam de ter estes sistemas instalados, é necessário fazer uma análise usando a diretiva ATEX, sigla de atmosferas explosivas.

A diretiva ATEX 1992/92/CE, documento que no restante trabalho será designado apenas como diretiva ATEX, foi adotada pelo Parlamento Europeu e Conselho Europeu e subsequentemente transposta para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei 236/2003 de 30 de setembro com o objetivo de diminuir a incidência de explosões e incêndios no trabalho.

Como considerações de carácter humano, as explosões e os incêndios podem provocar lesões graves e mortes. As implicações económicas constam de qualquer estudo sobre os custos reais dos acidentes, em que se demonstra como a melhoria da gestão do risco (saúde e segurança) pode aumentar consideravelmente o lucro das empresas. Este último constitui um argumento indiscutível, sobretudo no que diz respeito a situações de eventual risco de explosão.

A proteção e prevenção de explosões é de particular importância no âmbito da segurança, visto que as explosões colocam em perigo a vida e a saúde dos trabalhadores. As explosões derivam de efeitos descontrolados. A diretiva-quadro 89/39/CEE exige que o empregador adote as disposições necessárias à defesa da segurança e da saúde dos trabalhadores, designadamente medidas de prevenção dos riscos profissionais e de formação, devendo prever para o efeito as devidas disposições de organização e os meios necessários. É de assinalar que os requisitos mínimos definidos na Diretiva só por si não garantem o cumprimento da legislação nacional pertinente uma vez que os estados-membros são livres e incitados a introduzirem medidas de proteção mais estritas.

O risco de explosão está presente em todas as empresas onde sejam utilizadas substâncias inflamáveis. Estas substâncias podem ser matérias-primas, produtos intermédios, produtos finais e resíduos do processo industrial.

A diretiva ATEX estabelece as prescrições mínimas destinadas a promover a melhoria da proteção da segurança e da saúde dos trabalhadores suscetíveis a serem expostos a riscos derivados de atmosferas explosivas. O artigo 11º desta diretiva prevê que a Comissão elabore diretrizes práticas de carácter não obrigatório.

O primeiro requisito desta diretiva é a avaliação dos riscos de explosão. O empregador deve tomar medidas no sentido de prevenir a formação de atmosferas explosivas. Para cumprir este requisito, estabelecido no artigo 3º da diretiva ATEX, quando é feita a avaliação dos riscos de explosão é necessário verificar se é possível formarem-se atmosferas explosivas perigosas nas condições de funcionamento normais, incluindo trabalhos de manutenção, arranque e paragem das instalações, mau funcionamento e falhas previsíveis e má utilização razoavelmente previsível. No caso de a atmosfera explosiva conter vários tipos de gases ou vapores este fator deve ser devidamente considerado na avaliação dos riscos de explosão, deve também ser tida em conta a presença de misturas híbridas que podem intensificar significativamente os efeitos de uma explosão.

Só ocorrerá uma explosão se estiverem presentes substâncias inflamáveis no processo de trabalho ou produção, ou seja, apenas na presença de pelo menos uma substância inflamável como matéria-prima ou auxiliar, ou se surgir pelo menos uma substância inflamável como produto residual, intermédio ou final. De acordo com a Diretiva, só se consideram substâncias como inflamáveis se forem capazes de desencadear uma reação de oxidação exotérmica, uma fonte de informação é a Diretiva 67/548/CEE – Substâncias Perigosas, que classifica e rotula várias substâncias como inflamáveis, facilmente inflamáveis ou extremamente inflamáveis. Devem ter-se em conta outras substâncias ou preparações ainda não classificadas que preencham os critérios de inflamabilidade, ou que, de um modo geral, devam ser consideradas inflamáveis.

A possibilidade de formação de uma atmosfera explosiva na presença de substâncias inflamáveis depende da capacidade de ignição da mistura formada em combinação com o ar. Se for atingido o grau de dispersão necessário e se a concentração das substâncias inflamáveis no ar se situar dentro dos respetivos limites de explosão, está presente uma atmosfera explosiva. No caso de líquidos inflamáveis deve-se ter em conta o limite de explosão inferior e superior dos vapores por ele libertados, limite de explosão inferior das névoas, o ponto de inflamação a temperatura de processamento ou temperatura ambiente, modo de processamento de um líquido, utilização de um líquido a elevadas pressões e concentrações máximas de substâncias inflamáveis ou geradas durante a manipulação no interior de aparelhos e instalações. Deve ser dado igual destaque às condições locais e operacionais, nomeadamente o modo de manipulação das substâncias em condições de estanquidade dos líquidos nomeadamente no carregamento e esvaziamento, a possibilidade de derrame através de válvulas e conexões de tubagens e condições de ventilação.

Entendem-se como medidas técnicas de proteção contra explosões medidas que previnam a formação de atmosferas explosivas perigosas, medidas que evitem a ignição de atmosferas explosivas perigosas ou que reduzem os efeitos de explosões de modo a garantir a segurança e saúde dos trabalhadores.

De acordo com a diretiva ATEX, a ordem da aplicação de medidas de prevenção de atmosferas explosivas perigosas deve ser a seguinte:

1. **Substituir as substâncias inflamáveis.** Isto visa, sempre que possível, evitar ou reduzir a utilização de substâncias inflamáveis.

2. **Limitar a concentração.** As explosões só correm mediante a mistura de vapores voláteis em determinadas concentrações. Não ocorrem explosões se a mistura de vapores estiver abaixo ou acima destes limites.
3. **Inertização ou *Blanketing*.** Este método consiste na prevenção de formação de atmosferas explosivas perigosas através da diluição da substância inflamável ou do oxigénio atmosférico no interior das instalações com substâncias que não sejam quimicamente reativas (inertes). Para a aplicação desta medida é necessário conhecer a concentração máxima de oxigénio (concentração limite de oxigénio) na qual se produz uma explosão; este limite é determinado experimentalmente. A concentração máxima de oxigénio admissível é calculada com base na concentração limite de oxigénio, à qual é deduzida uma margem de concentração de segurança. Devem ser tidos em conta os possíveis erros de manipulação e falhas do equipamento. Esta medida é apenas aplicável a equipamentos ou instalações fechadas, nas quais a troca de volumes gasosos por unidade de tempo é relativamente reduzida. [33]

Para aplicar uma correta avaliação de riscos de atmosferas explosivas relacionadas com gases, a Diretiva define um sistema de classificação de zonas e áreas de acordo com a tabela 7 e tabela 8 respetivamente. As zonas são divididas de acordo com a possibilidade de existência de atmosferas explosivas conforme a tabela 7:

Tabela 7 - Classificação de Zonas ATEX para gases

Zona	Condições
Zona 0	Área onde existe permanentemente, durante longos períodos, ou frequentemente uma atmosfera explosiva constituída por uma mistura com ar e substâncias inflamáveis sob a forma de gás, vapor ou névoa.
Zona 1	Área onde é provável, em condições normais de funcionamento, a formação ocasional de uma atmosfera explosiva constituída por uma mistura com o ar e substâncias inflamáveis, sob a forma de gás, vapor ou névoa.
Zona 2	Área onde não é provável, em condições normais de funcionamento, a formação ocasional de uma atmosfera explosiva constituída por uma mistura com o ar e substâncias inflamáveis, sob a forma de gás, vapor ou névoa ou caso se verifique, essa formação é de curta duração.

As áreas ATEX por sua vez são avaliadas e classificadas de acordo com a tabela 8, dependendo da temperatura máxima de superfície, ou seja, a temperatura máxima expectável na área classificada e que possa afetar os equipamentos aí existentes.

Esta avaliação ao ser aplicada às fábricas vai definir se é necessário aplicar medidas de mitigação aos equipamentos ou áreas fabris.

Tabela 8 - Classificação de Áreas ATEX

Área	Temperaturas (°C)
T1	>450 °C
T2	>300 °C
T3	>200 °C
T4	>135 °C
T5	>110 °C
T6	>85 °C

2.3.2.3. ATEX na fábrica de Butadieno e fábrica de ETBE/MTBE

O Complexo Petroquímico da Repsol possui um Manual de Prevenção de Explosões (Manual ATEX), no qual está feito um estudo onde são classificadas as diferentes áreas e equipamentos das fábricas. Os tanques onde estão instalados os sistemas de *blanketing* estudados estão classificados conforme a zona e área ATEX na tabela 9, estas informações foram recolhidas num estudo prévio e tabeladas no Manual ATEX da Repsol de cada uma das fábricas. Com base nesta classificação, estes equipamentos necessitam de ter medidas de mitigação. Neste caso foram adotados sistemas de *blanketing*:

Tabela 9 – Classificação ATEX dos tanques [34] [6]

Tanque	Substância armazenada	Fábrica	Zona	Área
D0105	dmf	Butadieno	Zona 1	T2
D0403	dmf	Butadieno	Zona 1	T2
D0108	furfural	Butadieno	Zona 2	T2
D0110	furfural	Butadieno	Zona 2	T2
D0910	etanol ou metanol	ETBE/MTBE	Zona 2	T2

2.4. Blanketing

Antes das exigências legais atualmente em vigor e da disseminação de práticas *standard* na indústria petroquímica, a medida de segurança mais comum para a prevenção de explosões era a diluição dos vapores inflamáveis para valores inferiores ao limite inferior de inflamabilidade das substâncias envolvidas, que era conseguido através da ventilação dos tanques com ar. Através do método de diluição da concentração, raramente se obtinham critérios de segurança aceitáveis, uma vez que é difícil garantir o caudal de ar necessário para diluir os gases ou vapores inflamáveis em todo o volume do espaço de

vapor do tanque. Esses mesmos vapores, ao serem ventilados, poderiam criar atmosferas explosivas no exterior dos tanques. Estas práticas foram abandonadas devido à sua ineficiência na prevenção de acidentes, tendo sido gradualmente substituídas pelas técnicas de *blanketing*. [35], [36]

O gás mais utilizado nos sistemas de *blanketing* é o azoto por ser um gás inerte, abundante e relativamente barato. É possível fazer o *blanketing* com outros gases como o dióxido de carbono ou o árgon, no entanto estes são mais reativos (no caso do dióxido de carbono) ou possuem um custo mais elevado (no caso do árgon). [37]

Tanto a inertização como o *blanketing* são termos comuns na indústria petroquímica. Apesar de serem termos parecidos e serem muitas vezes utilizados como se fossem a mesma coisa, há pequenas diferenças. Inertização tem um significado mais abrangente e consiste no processo de empurrar para o exterior os gases voláteis presentes na atmosfera de um espaço confinado com um gás inerte, tornando esse espaço incapaz de sustentar uma combustão. Este termo é geral e pode ser aplicado tanto a tanques como a linhas do processo e não pressupõe a manutenção dessa atmosfera inerte. Por outro lado, o *blanketing* refere-se especificamente à introdução de um gás inerte no espaço de vapor de um tanque com o objetivo de retirar todos os gases que não o gás inerte desse espaço (tornando impossível atingir-se o limite inferior de inflamabilidade), formar uma camada de gás protetora no topo da substância armazenada no tanque e manter essa atmosfera nessas condições durante as operações normais dos tanques. [37]

O espaço entre o topo do tanque e a superfície do produto aí armazenado é designado de espaço de vapor. Este espaço contém uma mistura de ar e vapores inflamáveis provenientes da substância armazenada no tanque. Caso a mistura de vapores inflamáveis e ar esteja dentro dos limites de inflamabilidade do produto, pode ocorrer uma explosão se simultaneamente estiver presente alguma fonte de ignição.

Mesmo quando os tanques estão ligados à terra, podem desenvolver-se cargas electrostáticas dentro do sistema ou no próprio líquido do tanque e darem origem a uma fonte de ignição. Como é praticamente impossível eliminar as fontes de ignição de origem electrostática e o combustível não pode ser eliminado, já que o propósito dos tanques é o armazenamento de produtos com características inflamáveis, o oxigénio é o único ponto do triângulo do fogo onde se pode atuar. Os sistemas de *blanketing*, reduzem a concentração de combustível no espaço de vapor para um valor inferior ao limite mínimo

que suporta uma combustão (Limite Inferior de Inflamabilidade – LII). Os valores do LII podem ser obtidos nas Fichas de Dados de Segurança das substâncias.

Com esta técnica é possível evitar a ignição dos produtos armazenados, perdas por evaporação, contaminação do meio envolvente ao tanque, contaminação dos produtos armazenados, degradação dos produtos armazenados e a própria degradação dos tanques, ou seja, protegem as instalações, produtos e pessoas. [38]

Para garantir que o tanque está completamente protegido, o caudal de gás inerte tem de ser suficiente para satisfazer o pico de exportação do produto no interior do tanque. O caudal de gás inerte está relacionado com o caudal máximo de líquido retirado do tanque (exportação), quanto maior o caudal de exportação de produto, maior o caudal de gás inerte a introduzir. Quando é necessário realizar importação de produto para o interior do tanque, o sistema de *blanketing* abre a válvula de expiração, retirando o gás inerte conforme o espaço de vapor diminui. O caudal de expiração está relacionado com o caudal de importação, ou seja, tem de ser capaz de expirar tanto gás quanto o caudal pico de importação de líquido para o interior do tanque.

A temperatura também deve ser tida em conta, tanques que estejam expostos às condições climáticas e que operam em condições próximas da pressão atmosférica sofrem alterações na composição da atmosfera do espaço de vapor (maior libertação de gases voláteis do produto armazenado quanto maior a temperatura) e aumento de pressão. Isto significa que ao caudal de gás inerte a expirar é necessário adicionar o caudal associado as variações térmicas devido ao clima. [39] [4]

De acordo com a norma API2000 é possível dividir o *blanketing* em três níveis, cada um dos níveis apresenta proteção idêntica, mas possuem diferenças entre eles. A tabela 10 mostra a quantidade de gás inerte necessário em relação a cada um dos diferentes níveis e os equipamentos adicionais a montar no sistema (nível 1 e 2). Observa-se que para o *blanketing* nível 1 o caudal de gás inerte necessário é baixo, para garantir que a atmosfera do espaço de vapor está sempre abaixo dos limites de inflamabilidade, este nível necessita além das válvulas de *blanketing*, de vários equipamentos adicionais. O nível 2, para além das válvulas de *blanketing* necessita apenas de um tapa-chamas, o nível três só necessita das válvulas de *blanketing*. Isto traz à aplicação do *blanketing*, alguma adaptabilidade, onde quem dimensiona o sistema de *blanketing* pode optar por ter menores consumos de gás inerte, mas tendo um investimento maior em equipamentos, ou ter consumos de gás inerte maiores, mas tendo um investimento em equipamentos menor.

Tabela 10 - Diferenças dos três níveis de blanketing [40].

Nível de <i>blanketing</i>	Caudal mínimo de gás inerte	Equipamentos adicionais
Nível 1	Baixo	Medição de pressão e medição de inflamabilidade. Alarme de subpressão. Tapa-chamas.
Nível 2	Intermedio	Tapa-chamas.
Nível 3	Elevado	Não necessita de equipamentos adicionais.

Nível 1: O caudal de gás inerte é monitorizado através da medição de pressão. Devido a caudais baixos de gás inerte os limites de inflamabilidade podem ser facilmente superados, é necessária medição de inflamabilidade do espaço de vapor para que haja um alarme que faça com que as operações de exportação sejam paradas caso o limite inferior de inflamabilidade seja ultrapassado. Adicionalmente é necessário um alarme de subpressão que dê ordem de paragem às bombas de exportação: Esta medida previne o colapso do tanque caso o sistema (válvula de inspiração) não consiga introduzir gás inerte em quantidades suficientes para compensar o debito das bombas de exportação. Esta situação de subpressão vai fazer atuar a válvula de expiração deixando o tanque vulnerável uma vez que entra ar no interior do tanque (tornando a atmosfera do espaço de vapor explosiva), é necessário estar instalado um tapa-chamas na válvula de expiração que suporte deflagrações atmosféricas do grupo IIA, isto garante que não entram fontes de ignição no interior do tanque.

Nível 2: O caudal intermédio não necessita de tantos controlos como o nível 1, mas é necessária disponibilidade de um tapa-chamas na válvula de regulação de pressão que suporte deflagrações atmosféricas de classe IIA devido à possibilidade de subpressão.

Nível 3: A pressão do tanque é mantida acima da pressão atmosférica. Este nível não necessita de tapa-chamas uma vez que não é possível que as chamas do exterior entrem no tanque. Este nível pressupõe que o caudal de gás inerte é sempre muito superior ao caudal de exportação, no limite o sistema debita azoto para a atmosfera, não se prevê necessidade de entrada de ar exterior para compensar a subpressão. [40]

Deve-se ter em conta algumas considerações para a aplicação do *blanketing*. As propriedades físico químicas dos produtos no interior dos tanques, a quantidade necessária a reduzir de oxigénio, variações no processo como temperatura, pressão ou substâncias a serem armazenados, fonte do gás inerte, equipamentos adicionais a instalar, compatibilidade entre o gás inerte o produto armazenado, controlos de operação,

manutenção, inspeção e teste dos equipamentos, fugas ou libertação do gás inerte para áreas circundantes e necessidades do pessoal operacional da unidade, como por exemplo aparelhos de respiração autônoma. [39]

2.4.1. API2000 Sétima edição – Ventilação de tanques atmosféricos e baixa pressão.

A API2000 é uma norma que resulta do conhecimento e experiência acumulada de vários engenheiros do ramo petrolífero, petroquímico, químico e da própria indústria de armazenagem de produtos petrolíferos e seus derivados.

Esta norma define os requisitos mínimos de ventilação, nos quais se inclui o *blanketing*, para tanques de superfície com teto fixo que operem a pressões atmosféricas ou pressões baixas.

Esta norma define a metodologia para dimensionar as válvulas de inspiração e expiração de um sistema de *blanketing*, requisitos mínimos de equipamentos adicionais e a metodologia para dimensionar a válvula de ventilação de emergência dos tanques de armazenamento de substâncias perigosas. [40]

2.4.2. Causas da sobrepressão e subpressão

As causas da sobrepressão e subpressão (vácuo) são muitas, sendo as mais relevantes a movimentação de líquidos para o interior dos tanques e saída de líquidos dos tanques, respetivamente. Esta movimentação pode ser feita via bombas, gravidade ou pressão do processo.

As alterações meteorológicas, como por exemplo a diminuição da temperatura, mudanças rápidas do vento ou precipitação, influenciam os tanques devido a alterações de pressão e temperatura no seu interior. Podem, assim, ocorrer condições de subpressão no interior do tanque devido à contração ou condensação de vapores no interior do tanque. Se houver aumentos de temperatura ou mudanças meteorológicas significativas pode ocorrer sobrepressão devido à expansão ou vaporização dos vapores do interior do tanque.

A exposição ao fogo é um fator que também causa a sobrepressão, pois esta vai provocar o aumento da temperatura circundante ao tanque e consequentemente a temperatura no seu interior, resultando na expansão dos gases ou vaporização do líquido.

Devem também ser tidas em conta outras circunstâncias, como por exemplo, falhas de equipamentos e erros de operação.

Uma das falhas operacionais que pode ocorrer durante a transferência de líquido para o tanque, é quando este é transferido via carro tanque ou vindo de outro tanque, com recurso a diferença de pressão. No fim desta operação, como a pressão do tanque recetor é normalizada para a sua pressão de funcionamento normal, esta brusca alteração da pressão faz com que o fluido transferido liberte vapores causando um aumento brusco de pressão e essa energia é dissipada no espaço de vapor. Uma das medidas de controlo é evitar paragem da manobra repentinamente, a pressão utilizada para a transferência deve ser reduzida gradualmente, evitando picos repentinos de diferença de pressão. [40]

2.4.3. Determinação dos requisitos de ventilação

Para a determinação dos requisitos de ventilação é necessário determinar as causas aplicáveis para a ocorrência de subpressão e/ou sobrepressão e quantificar as necessidades de ventilação necessárias para cada uma delas. As causas mais comuns são:

- Inspiração normal resultante do caudal máximo de líquido exportado do tanque (efeitos de transferência de líquidos)
- Inspiração térmica resultante da contração ou condensação dos vapores causada pela diminuição máxima da temperatura no espaço de vapor (efeitos térmicos)
- Expiração normal resultante do caudal máximo importado para o interior do tanque (efeitos de transferência de líquidos)
- Expiração térmica resultante da expansão ou vaporização causada pelo aumento máximo da temperatura do espaço de vapor. (efeitos térmicos)
- Ventilação de emergência resultante da exposição ao fogo.

Os requisitos de ventilação a utilizar devem basear-se na causa ou combinação de causas de maiores magnitudes, que sejam mais prováveis ou razoáveis. No mínimo, devem ser utilizados requisitos para a ventilação resultantes dos efeitos de transferência de líquidos e efeitos térmicos da ventilação normal. Com exceção de tanques refrigerados, a prática comum só considera os efeitos da inspiração normal. [40]

2.4.4. Sistemas de Blanketing

Os primeiros sistemas para fazer o *blanketing* utilizavam várias válvulas e reguladores. Uma vez que estes sistemas operam a valores de pressão muito baixos e essa pressão necessita de ser muito estável, era um desafio para os projetistas de tanques e os seus sistemas. A figura 8 é um esquema que exemplifica um sistema de *blanketing* desatualizado face aos sistemas atualmente disponíveis. Devido ao elevado número de válvulas e sistemas de controlo necessários, tornava-o pouco fiável.

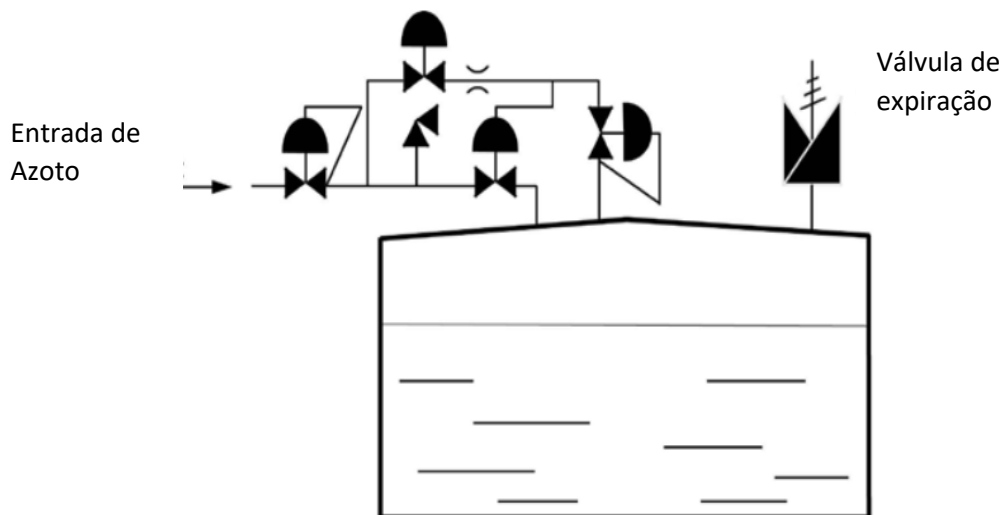


Figura 8 – Antigos sistemas de válvulas para blanketing [41]

Com os avanços nas tecnologias de válvulas, o primeiro sistema especificamente desenhado para fazer o *blanketing* foi introduzido no mercado em 1987. Estas válvulas são utilizadas para injetar gás inerte no espaço de vapor do tanque, normalmente azoto, a uma pressão controlada de 0,5 a 5 mm de coluna de água acima da pressão de funcionamento do tanque. Quando a pressão baixa no espaço de vapor devido às operações de exportação do tanque, a válvula de inspiração compensa essa pressão abrindo e injetando mais gás inerte de forma a equilibrar a pressão. Quando a pressão aumenta, a válvula de expiração abre e faz a despressurização do tanque. Em situações em que ocorra subpressão do tanque (devido à válvula de inspiração não conseguir introduzir gás suficiente no tanque) a válvula de expiração abre e deixa entrar ar atmosférico do exterior para evitar o colapso do tanque. Nestes sistemas, as válvulas de *blanketing* são sempre utilizadas em conjunto com uma válvula de ventilação de emergência. A figura 9 mostra uma válvula de inspiração e a válvula de expiração. [41], [36]



Figura 9 – Válvula de inspiração e válvula de expiração. [42]

Para garantir que é feita uma escolha correta de válvulas, é necessário ter em conta dois fatores. O primeiro é a capacidade da válvula de inspiração para acomodar os requisitos de inspiração, de forma a garantir que a pressão do interior do tanque é sempre superior à pressão atmosférica. O segundo é a válvula de expiração que tem de ter capacidade de retirar todo o gás inerte em excesso durante as operações de importação do tanque, evitando que o excesso de pressão cause uma rotura no tanque e que simultaneamente consiga dar resposta à subpressão permitindo que entre ar atmosférico.

Os fabricantes deste tipo de válvulas possuem os equipamentos num formato padrão. Cabe ao comprador escolher entre os vários modelos, tendo em mente o diâmetro da linha de gás inerte, tipo de rosca na linha e os caudais mínimos e máximos que cada modelo de válvula consegue acomodar. O ajuste mais detalhado do caudal pode ser feito através de um anel instalado na válvula. A pressão a que estas válvulas abrem e fecham é feita através de uma mola calibrada. [42]

A figura 10 representa um sistema de *blanketing* atual, em comparação com os sistemas desatualizados, representados na figura 8, observa-se uma maior simplicidade e o sistema é mais fiável devido à presença de menor número de válvulas. [41]

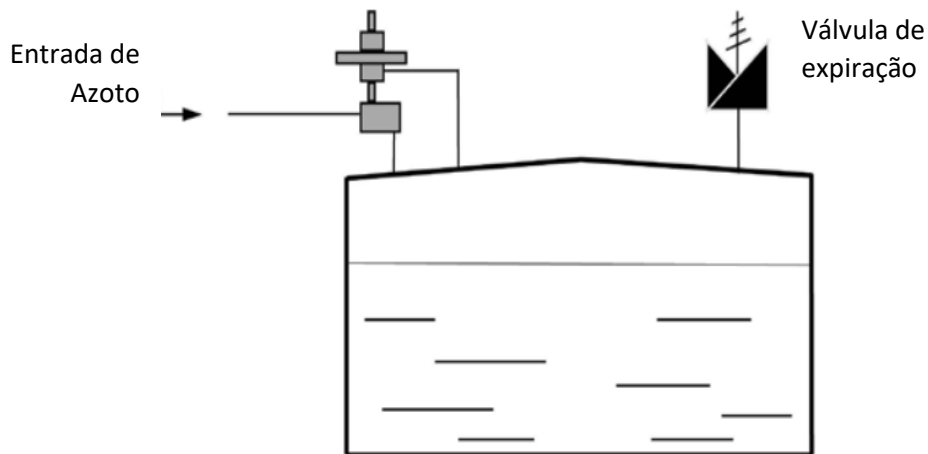


Figura 10 - Sistemas modernos de blanketing [41]

2.4.5. Sistemas de ventilação de emergência

Devido aos perigos inerentes da indústria petroquímica e às substâncias armazenadas, podem ocorrer incêndios na proximidade dos tanques de armazenamento de substâncias inflamáveis. O aumento da temperatura na envolvente dos tanques faz com que estas substâncias libertem vapores rapidamente, aumentando a pressão no interior do tanque a um ritmo que impossibilita a sua despressurização pela válvula de expiração do sistema de *blanketing*. Para colmatar este acréscimo de caudal de gás ou vapores a expirar, utilizam-se sistemas de ventilação de emergência. Estes sistemas são constituídos por uma válvula calibrada ou uma tampa calibrada com pesos, representada na figura 11, que atua a uma pressão ligeiramente superior à pressão da válvula de expiração do sistema de *blanketing* e abaixo da pressão de rotura do tanque.

A norma API2000 não obriga o uso destes sistemas em tanques que possuam tetos com costuras frágeis, uma vez que caso os limites de expiração sejam atingidos e a pressão continue a aumentar, estas costuras rompem-se mantendo parte da integridade do tanque. No entanto, estes sistemas acrescentam uma proteção adicional e evitam danos de maior magnitude aos tanques e custos na sua reparação. [40], [43], [36]

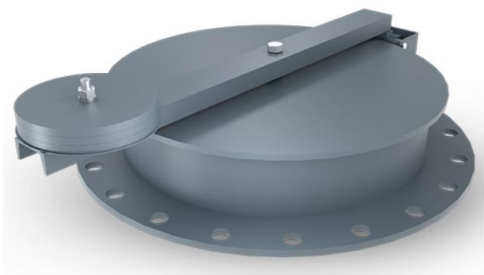


Figura 11 - Sistema de ventilação de emergência do tipo tampa calibrada com pesos [44]

2.4.6. Tapa-chamas

Os tapa-chamas foram utilizados pela primeira vez nas lanternas das minas de carvão em 1815. Estes equipamentos, na sua forma rudimentar, eram constituídos por fios de gaze que isolavam a chama da lâmpada de mineiro da atmosfera potencialmente explosiva das minas. A partir desse momento foram desenvolvidos vários tapa-chamas como por exemplo os tapa-chamas de placas perfuradas. [45]

Os tapa-chamas são equipamentos de segurança colocados em aberturas de tanques ou linhas de processo. O objetivo dos tapa-chamas é prevenir a entrada ou propagação de chamas para o interior de tanques ou linhas, mas que permita que estas linhas ou entradas para tanques mantenham os fluxos.

Historicamente estes equipamentos têm sido usados na indústria química e petrolífera existindo várias normas internacionais. De modo geral, são equipamentos onde no seu interior estão placas perfuradas ou labirintos de tubos. Estes labirintos param a propagação do fogo. Estes equipamentos funcionam forçando a frente de chama a atravessar canais estreitos. O gás atravessa o equipamento, mas como as passagens são muito estreitas a chama não se consegue sustentar. [46]

O princípio de operação destes equipamentos consiste na dispersão do calor pelas paredes dos tubos ou discos do tapa-chamas. Quanto mais estreita e longa for a passagem, mais eficiente é o equipamento, ou seja, a extinção é feita por transferência de energia. Cada mistura de gás com ar tem uma referência de intervalo de extinção de chama, denominada de intervalo experimental mínimo de segurança. Com estes intervalos, os gases são agrupados em diferentes categorias de referência conforme descrito na tabela 11

que relaciona o intervalo experimental mínimo de segurança com o grupo e o gás de referência utilizado. [47], [36]

Tabela 11 - Tabela de correlação de intervalo experimental mínimo de segurança e grupo (IEC)

Intervalo experimental mínimo de segurança (mm).	Grupo (Comissão Internacional Eletrotécnica)	Gás de referência.
1,14	I	Metano
> 0,9	IIA	Propano
0,5 - 0,9	IIB	Etileno
< 0,5	IIC	Hidrogénio

Na indústria petroquímica, os tapa-chamas são instalados nos equipamentos de armazenamento de produtos ou matérias-primas que sejam inflamáveis ou explosivos.

A figura 12 mostra dois exemplos de tapa-chamas, o tapa-chamas de fim de linha e o tapa-chamas em linha. Apesar de terem a mesma função, a diferença entre eles é a localização onde são aplicados. Os tapa-chamas de fim de linha estão localizados diretamente no bocal de ventilação do tanque ou no fim da linha do bocal de ventilação do tanque. Como o objetivo é aplicar estes equipamentos em tanques com pressões atmosféricas, os tapa-chamas têm de ser do tipo fim de linha para proteção de deflagrações. Caso ocorra a ignição de vapores inflamáveis, o tapa-chamas evita que as chamas do exterior entrem no interior do tanque. Outro tipo de tapa-chamas são os tapa-chamas em linha que são instalados nos sistemas de linhas de processo e protegem os equipamentos a jusante e montante da linha de deflagrações ou detonações. [47], [40]

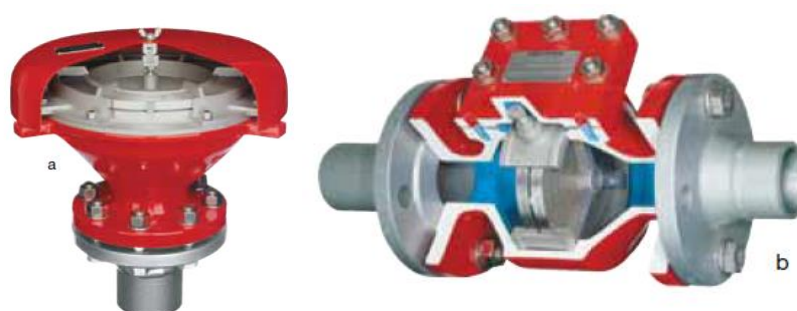


Figura 12 - Tapa-chamas de fim de linha (a) e tapa-chamas em linha (b) [47].

A norma API2000, para sistemas de *blanketing* nível 1 e nível 2 exige a utilização de tapa-chamas do tipo fim de linha na válvula de expiração. Outra das especificações exigidas

pela norma API2000 é os tapas-chamas conseguirem suportar deflagrações do tipo IIA, isto porque o gás de referência utilizado como gás de referência pela norma API2000 quando estão envolvidas substâncias inflamáveis é o hexano. Para este caso o parâmetro do hexano utilizado é o intervalo experimental mínimo de segurança, 0,93 mm. Este parâmetro calculado experimentalmente equivale ao grupo IIA de acordo com a Comissão Internacional Eletrónica como pode ser observado na tabela 11.

2.5. Tipos de Tanques

Os tanques são utilizados pela indústria petroquímica para armazenar tanto matérias-primas como produtos acabados na forma líquida em áreas normalmente segregadas do resto das instalações. Estas áreas com vários tanques são denominadas parques de tanques. Os tipos de tanques para armazenar substâncias perigosas (normalmente inflamáveis) são divididos em três classes: tanques de teto fixo, teto aberto flutuante e teto flutuante coberto. A figura 13 mostra os tipos de tanques descritos anteriormente.

Um tanque de teto fixo é constituído por um cilindro vertical e um teto/topo em forma de abobada soldadas. Este tanque pode ser construído com uma costura soldada fraca entre o teto e o cilindro de forma que o teto seja a zona por onde é dispersa a energia da explosão. Ou seja, o teto separa-se do resto do tanque sem que os conteúdos do tanque saiam do cilindro de forma a evitar que o fogo resultante se disperse.



Figura 13 - Tipos de teto de tanques

Um tanque de teto aberto flutuante é constituído por um cilindro, mas ao invés de o teto ser uma estrutura em forma de abobada soldada à estrutura cilíndrica, possui um pontão suportado na superfície do líquido a armazenar com a habilidade de se deslocar conforme a subida ou descida do líquido, isto evita a formação de vapores combustíveis. Estes tanques, no seu teto flutuante, possuem também um aro que faz um selo entre o cilindro

vertical e o teto flutuante geralmente feito de um tubo de borracha cheio de querosene. É nesta zona onde há maior probabilidade de ocorrer um incêndio.

O tanque de teto flutuante coberto é a combinação de ambos os tanques anteriormente descritos e consiste num cilindro metálico, com um teto em forma de abobada e um teto flutuante no seu interior que flutua diretamente na superfície do líquido. Estes tetos flutuantes internos têm a capacidade de diminuir o potencial de ignição e prevenir fogos em tanques.

As principais causas de acidentes em tanques são erros operacionais que consistem em falhas na monitorização do nível do tanque durante o processo de enchimento do mesmo, libertação de combustível devido a válvulas de drenagem abertas durante o enchimento ou vazão do tanque (aplicável ao caso dos tanques de teto fixo), fugas de combustível devido a erros dos operadores e obstrução das condutas de drenagem. Estas falhas dão origem a derrames que formam misturas de vapores inflamáveis com o ar e que, em contato com uma fonte de ignição, dão origem a incêndios em charco. Também podem ocorrer acidentes devido a válvulas de ventilação fechadas que devido à subpressão ou sobressão vão deformar o tanque fazendo com que haja perda de contenção do mesmo. A importação de produtos quentes também deve ser mencionada uma vez que pode resultar na libertação de vapores inflamáveis produzindo nuvens que em contato com uma fonte de ignição dão origem a explosões.

Os equipamentos e instrumentos do tanque também são suscetíveis a falhas, por exemplo os medidores de nível podem falhar resultando num sobre enchimento do tanque. Esta falha também é muitas vezes atribuída a erros operacionais e falha na monitorização do nível do tanque. Outras falhas comuns são falhas nas válvulas ou sistemas de ventilação devido à corrosão, estes têm consequências já mencionadas anteriormente nos erros operacionais.

Dos três tipos de tanques descritos, é possível, em teoria, aplicar o *blanketing* em todos eles, mas na prática, apenas é aplicável aos tanques de teto fixo e tanques de teto flutuante coberto. O *blanketing* pressupõe a manutenção da atmosfera do espaço de vapor através da injeção de gás inerte, sendo necessária uma estanquidade mínima dos equipamentos onde é introduzido. Tanques com teto flutuante poderiam, em teoria, ter um sistema de *blanketing* mas os custos de gás inerte seriam extremamente elevados devido as enormes consumos de gás inerte. [48]

3. METODOLOGIA

O método utilizado para realizar o dimensionamento dos sistemas de *blanketing* é baseado na norma API2000.

Para dimensionar um sistema de *blanketing* é necessário calcular os caudais volumétricos mínimos de azoto para a inspiração e expiração. Com estes caudais é possível fazer a comparação das válvulas atualmente instaladas nos tanques, saber a qual dos níveis de *blanketing* estão equiparadas e qual a válvula de inspiração e expiração a ser pedida a um fornecedor caso o sistema não esteja a cumprir os padrões definidos pela norma API2000. Determinar o nível de *blanketing* também é importante porque o nível 1 e 2 necessitam de equipamentos adicionais, os quais é necessário verificar se existem ou não.

É necessário também calcular o caudal volumétrico a expirar pela válvula de ventilação de emergência. Esta válvula oferece uma segunda barreira de proteção aos tanques, sendo atuada em situações nas quais os tanques são expostos a temperaturas acima do seu normal funcionamento o que implica uma necessidade maior de caudal de expiração.

3.1. Requisitos para a expiração e inspiração

Para fazer o dimensionamento da válvula de inspiração do sistema de *blanketing* é necessário saber o caudal volumétrico mínimo de azoto a expirar. Este caudal é dividido em dois valores, o caudal a expirar devido às operações de importação do tanque e o caudal a expirar devido aos efeitos térmicos, estes dois valores somados resultam no caudal volumétrico mínimo de azoto a expirar.

O cálculo do caudal volumétrico a expirar (devido às operações de exportação do tanque) é feito utilizando a equação 1 ou a equação 2. Os líquidos voláteis possuem uma pressão de vapor superior a 5 kPa, necessitando de uma expiração superior à dos líquidos não voláteis, uma vez que libertam mais vapores. Para o cálculo do caudal volumétrico destes líquidos utiliza-se a equação 1. Os líquidos com pressão de vapor inferior a 5 kPa não são considerados inflamáveis, sendo utilizada a equação 2 para o cálculo do caudal volumétrico destes.

Eq. 1 (Caudal volumétrico a expirar para substâncias inflamáveis)

$$V_{op} = 2,0 \times V_{pf}$$

Eq. 2 (Caudal volumétrico a expirar para substâncias não inflamáveis)

$$V_{op} = V_{pf}$$

Onde:

V_{op} é o caudal volumétrico necessário a expirar expresso em metros cúbicos por hora de vapor/gás à pressão e temperatura de funcionamento normal do tanque.

V_{pf} é o volume máximo de importação de líquido para o interior do tanque expresso em metros cúbicos por hora.

O cálculo do caudal volumétrico a expirar devido aos efeitos térmicos das substâncias armazenadas nos tanques é feito com a equação 3 que utiliza o fator Y (tabela 12) obtido utilizando as coordenadas geográficas de localização do tanque e um fator de isolamento. A norma API2000 dita que caso os tanques não possuam isolamento térmico, este valor do fator de isolamento deve ser 1.

Eq. 3 (Caudal volumétrico a expirar devido ao aquecimento térmico)

$$V_{ot} = Y \cdot V_{tk}^{0,9} \cdot R_i$$

Onde:

V_{ot} é o caudal volumétrico necessário a expirar devido ao aquecimento térmico expresso em normais metros cúbicos por hora.

Y é uma constante tabelada com base na localização geográfica dos tanques (ver tabela 12).

R_i é o fator de redução para o isolamento, R_i é 1 se não houver isolamento térmico do tanque.

V_{tk} é o volume do tanque expresso em metros cúbicos.

Aos valores calculados na equação 1 e/ou na equação 2 é feita a conversão para normal metro cúbico e são acrescentados os valores da expiração devido aos efeitos térmicos calculados com a equação 3.

A tabela 12 define as condições para a obtenção do fator Y de acordo com a norma API2000, em que esse fator é definido com base na localização geográfica dos tanques (latitude):

Tabela 12 – Tabela para definir o fator Y com base na latitude

Fator Y	
Latitude	Valor do fator Y
Abaixo dos 42°	0,32
Entre 42° e 58°	0,25
Acima de 58°	0,20

Um sistema de *blanketing* pode ser dividido em três níveis, oferecendo estes um igual nível de proteção apesar de terem diferenças entre eles nos consumos de azoto. Quanto menor o consumo de azoto mais equipamentos adicionais são necessários conjugar com o sistema de *blanketing*. Para calcular o caudal volumétrico a inspirar utilizam-se as equações 4, 5 e 6 referentes a cada um dos níveis de *blanketing*.

Eq. 4 (Caudal Volumétrico máximo necessário para *blanketing* nível 1)

$$V_I = 0,1C \cdot R_i V_{tk}^{0,7} + V_{Pe}$$

Eq. 5 (Caudal volumétrico máximo necessário para *blanketing* nível 2)

$$V_I = 0,2C \cdot R_i V_{tk}^{0,7} + V_{Pe}$$

Eq. 6 (Caudal volumétrico máximo necessário para *blanketing* nível 3)

$$V_I = 0,5C \cdot R_i \cdot V_{tk}^{0,7} + V_{Pe}$$

Onde:

V_I é o caudal volumétrico máximo necessário de gás inerte expresso em metros cúbicos por hora.

C é uma constante que depende da pressão de vapor da substância armazenada, temperatura média de armazenamento e latitude (ver tabela 13)

R_i é o fator de redução para o isolamento, R_i é 1 se não houver isolamento térmico do tanque.

V_{tk} é o volume do tanque expresso em metros cúbicos.

V_{Pe} é o caudal máximo de exportação de líquido do tanque expresso em metros cúbicos por hora.

Tal como anteriormente, o fator de isolamento (R_i) é 1, devido aos tanques não possuírem isolamento.

O Fator C é determinado tendo o hexano como gás de referência, sendo este apresentado na tabela 13. O hexano foi escolhido pela norma API2000 como fluido de referência devido a ser uma substância volátil, com um limite inferior de inflamabilidade de 1,1 v/v e uma pressão de vapor de 20,13 kPa.

A tabela 13 esquematiza a forma de obter o fator C, onde é feito a comparação da pressão de vapor da substância armazenada no tanque com a pressão de vapor do hexano, a temperatura média de armazenamento, e a localização geográfica do tanque (latitude), conjugando estes fatores.

Tabela 13 - Fator C para várias condições

Fator C para várias condições				
	Pressão de vapor idêntica ao hexano		Pressão de vapor superior ao hexano	
	Temperatura média de armazenamento °C			
Latitude	<25	>25	<25	>25
Inferior a 42°	4	6,5	6,5	6,5
Entre 42° e 58°	3	5	5	5
Superior a 58°	2,5	4	4	4

Para definir as necessidades de azoto de reserva mínimos necessários, são utilizadas para cada um dos níveis de *blanketing* as equações 7,8 e 9 respetivamente. Este volume de gás pressupõe a existência de um reservatório com um volume de azoto com condições de funcionamento idênticas às do tanque. Este reservatório teria de ser repostado cada vez que o tanque realize operações de importação. Como os tanques em estudo têm acesso a um caudal contínuo de azoto, os valores calculados são utilizados para perceber se o caudal disponível é suficiente para alimentar todos os sistemas de *blanketing* estudados ou situação de corte do fornecimento de azoto as necessidades do sistema.

Eq. 7 (Para volume de gás inerte de reserva para *blanketing* nível 1)

$$V_t = 0,04 \cdot V_{tK}$$

Eq. 8 (Para volume de gás inerte de reserva para *blanketing* nível 2)

$$V_t = 0,08 \cdot V_{tK}$$

Eq. 9 (Para volume de gás inerte de reserva para blanketing nível 3)

$$V_t = 0,12 \cdot V_{tK}$$

Onde:

V_t é o volume de gás inerte disponível em reserva expresso em metros cúbicos.

V_{tK} é o volume do tanque expresso em metros cúbicos.

Os valores obtidos para o caudal volumétrico nas equações 1 a 2 e 4 a 9 são expressos em metros cúbicos por hora nas condições de pressão e temperatura do tanque. De forma a fazer o correto dimensionamento é utilizada a equação 10 para converter os valores obtidos em normal metro cúbico por hora, permitindo fazer a comparação dos sistemas montados e a aquisição das válvulas corretas.

Eq. 10 (Equação utilizada para converter metros cúbicos por hora em normal metro cúbico por hora)

$$V_1 = \frac{P_2 \cdot V_2 \cdot T_1}{P_1 \cdot T_2}$$

Onde

V_1 é o caudal expresso em normal metro cúbico por hora

V_2 é o caudal expresso em metro cúbico por hora

P_1 é a pressão de funcionamento do tanque (kPa)

P_2 é a pressão em condições normais (101,32 kPa)

T_1 é a temperatura em kelvin em condições normais (273,15 K)

T_2 é a temperatura de funcionamento normal do tanque (K).

3.2. Requisitos para a ventilação de emergência

Para dimensionar o caudal das válvulas de ventilação de emergência é necessário primeiro calcular a área de superfície molhada através da equação 11.

Eq. 11 (Cálculo da área de superfície molhada)

$$A_{TWS} = (\pi \cdot r^2) + (2 \cdot \pi \cdot r \cdot h)$$

Onde:

A_{TWS} é a área de superfície molhada expressa em metros quadrados.

r é o raio do tanque expresso em metros.

h é a altura do tanque expresso em metros.

De seguida, conforme o valor obtido, escolhe-se uma das equações de calor transferido (Q) da tabela 11. Este calor é, em teoria, o valor máximo de energia que o fluido no tanque consegue absorver proveniente de uma fonte de calor externa, por exemplo a energia transferida para o fluido devido a incêndio nas proximidades do tanque. Aplica-se a equação correspondente (12,13,14 ou 15) onde se vai obter o valor total de calor transferido.

Eq. 12 (Para calculo do calor transferido para áreas de superfície molhada entre os 1,86 m² e os 18,6 m²)

$$Q1 = 63150 * A_{TWS}$$

Eq. 13 (Para calculo do calor transferido para áreas de superfície molhada entre os 18,6 m² e os 92,9 m²)

$$Q2 = 224200 * A_{TWS}^{0,566}$$

Eq. 14 (Para calculo do calor transferido para áreas de superfície molhada entre os 92,9 m² e os 260 m²)

$$Q3 = 630400 * A_{TWS}^{0,338}$$

Eq. 15 (Para calculo do calor transferido para áreas de superfície molhada entre os 260 m² ou valores superiores)

$$Q4 = 43200 * A_{TWS}^{0,82}$$

Onde:

$Q_{1,2,3,4}$ é expresso em Watts.

Onde A_{TWS} é expresso em metros quadrados.

Existem quatro equações para calcular o calor transferido, estas estão divididas conforme a área de superfície molhada do tanque, a escolha de qual equação utilizar depende da área de superfície molhada do tanque. A tabela 14 mostra qual o Q e conseqüentemente, qual a equação a utilizar para cada uma das gamas de área de superfície molhada:

Tabela 14 - Distribuição de Áreas de superfície molhada por Calor transferido e respetiva equação.

Calor transferido (W)	Área de superfície molhada (m ²)	Equação
Q1	1,86 a 18,6	Equação 12
Q2	18,6 a 92,9	Equação 13
Q3	92,9 a 260	Equação 14
Q4	260 ou superior	Equação 15

Com os valores obtidos das equações anteriores pode-se calcular o caudal mínimo de ventilação de emergência utilizando-se a equação 16. Com o valor da equação 16 faz-se a consulta ao mercado para a escolha desta válvula.

Eq. 16 (Caudal mínimo da válvula de ventilação de emergência)

$$q = 14,982 * \left(\frac{Q}{L^3 * M^{0,5}} \right)$$

Onde:

q é o caudal mínimo de ventilação expresso em normal metro cúbico.

Q é o calor transferido expresso em Watts.

L é o calor latente de vaporização da substância armazenada expressa em quilojoules por quilograma.

M é a massa molecular da substância armazenada expressa em grama por mole.

3.2.1. Dados comuns a todos os tanques estudados

Para fazer o dimensionamento das válvulas de inspiração e expiração do sistema de *blanketing* utilizando a metodologia descrita no subcapítulo anterior foram compiladas na tabela 15, a pressão de vapor do hexano e latitude em conjunto com a pressão de vapor de cada uma das substâncias armazenadas e temperatura de operação de cada um dos tanques foram utilizadas para obter o fator C, o fator C para todos os casos foi definido como 6,5. Todos os tanques estão geograficamente localizados na mesma latitude, isto faz com que o

fator Y também seja igual para todos os casos. Como nenhum dos tanques estudados possui isolamento, também o fator de isolamento é igual para todos os tanques.

Tabela 15 - Dados comuns a todos os tanques

P. vapor do hexano (kPa a 25 °C)	20,13
Latitude (°)	37,95
Fator C	6,5
Fator Y	0,32
Fator de isolamento	1

3.2.2. Tanque de armazenamento de Etanol/Metanol - D0910

Para fazer o dimensionamento das válvulas de inspiração e expiração do sistema de *blanketing* do tanque D0910, utilizando as fórmulas apresentadas na metodologia, foram recolhidas e representadas na tabela 16 as características do tanque: caudais de importação e exportação, temperatura e pressão de operação e pressão de vapor das substâncias armazenadas.

Tabela 16 – Dados para dimensionamento das válvulas do sistema de blanketing do D0910

Caudal máximo de importação m ³ /h	26
Caudal máximo de exportação m ³ /h	3,6
P. vapor Etanol (kPa a 25°C)	6,66
P. de vapor do metanol (kPa a 25°C)	16
T.máx. de operação do tanque (°C)	50
P. operação tanque (kPa)	101,32
Volume tanque (m ³)	130

Para calcular o caudal volumétrico mínimo para a válvula de ventilação de emergência do tanque de armazenamento de etanol ou metanol D0910, utilizando as equações apresentadas no capítulo anterior, são necessários os dados apresentados na tabela 17, isto permite calcular a área de superfície total molhada (A_{TWS}), que é posteriormente utilizada com uma das equações da tabela 14 e o volume da tabela 16, obtendo-se o calor transferido.

O caudal mínimo da válvula de ventilação de emergência é obtido utilizando o calor transferido, calor latente de vaporização do etanol/metanol e massa molecular do etanol/metanol.

Tabela 17 - Dados para dimensionamento do sistema de ventilação de emergência do D0910

Altura (m)	6
Raio (m)	2,82
A_{TWS} (m ²)	451,06
Calor latente de vap. etanol (kJ/kg)	855

Massa molecular etanol (g/mol)	46,08
Calor latente de vap. metanol (kJ/kg)	1104
Massa molecular metanol (g/mol)	32

3.2.3. Tanque de armazenamento de DMF - D0105 e DMF refinada – D0403

Para fazer o dimensionamento das válvulas de inspiração e expiração do sistema de *blanketing* do tanque D0105 e D0403, utilizando as fórmulas apresentadas na metodologia, foram recolhidas e representadas na tabela 18 as características dos tanques: caudais de importação e exportação, temperatura e pressão de operação e pressão de vapor da DMF.

Tabela 18 – Dados para dimensionamento das válvulas do sistema de *blanketing* do D0105 e D0403

Dados para aplicação das equações	D0105	D0403
Caudal máx. de importação (m ³ /h)	161,8	2
Caudal máx. de exportação (m ³ /h)	137	3
P. de vapor DMF (kPa a 25 °C)	0,5	
T.máx de operação tanque (°C)	60	135
P. de operação tanque (kPa)	101,325	300
Volume do tanque (m ³)	235	20

Para calcular o caudal volumétrico mínimo para as válvulas de ventilação de emergência dos tanques de armazenamento de DMF, utilizando as fórmulas apresentadas na metodologia, são necessários os dados apresentados na tabela 19, isto permite calcular a área de superfície total molhada (A_{TWS}), que é posteriormente utilizada com uma das equações da tabela 14 e o volume da tabela 18, obtendo-se o calor transferido.

O caudal mínimo da válvula de ventilação de emergência é obtido utilizando o calor transferido, calor latente de vaporização e massa molecular apresentados na tabela 19.

Tabela 19 - Dados para dimensionamento do sistema de ventilação de emergência do D0105 e do D0403

Dados para aplicação das equações	D0105	D0403
Altura (m)	8,3	2,7
Raio (m)	3	1,1
A_{TWS} (m ²)	703,67	30,77
Calor latente de vap. DMF (kJ/kg)	577	
Massa molecular da DMF (g/mol)	73,1	

3.2.4. Tanque de armazenamento de Furfural, D0108 e D0110

Para fazer o dimensionamento das válvulas de inspiração e expiração do sistema de *blanketing* do tanque D0108 e D0110, utilizando as fórmulas apresentadas na metodologia,

foram recolhidas e representadas na tabela 20 as características dos tanques: caudais de importação e exportação, temperatura e pressão de operação e pressão de vapor da DMF.

Tabela 20 – Dados para dimensionamento das válvulas do sistema de blanketing do D0108 e D0110

Dados para aplicação das equações	D0108	D0110
Caudal máx. de importação (m ³ /h)	0,1	
Caudal máx. de exportação (m ³ /h)	0,01	
P. de vapor do furfural (kPa a 25 °C)	0,26	
T _{max} operação do tanque (°C)	60	35
P. de operação do tanque (kPa)	300	400
Volume do tanque (m ³)	9,6	13,8

Para calcular o caudal volumétrico mínimo para as válvulas de ventilação de emergência, dos tanques de armazenamento de furfural, utilizando as fórmulas apresentadas na metodologia, são necessários os dados apresentados na tabela 21, isto permite calcular a área de superfície total molhada (A_{TWS}), que é posteriormente utilizada com uma das equações da tabela 14 e o volume da tabela 20, obtendo-se o calor transferido.

O caudal mínimo da válvula de ventilação de emergência é obtido utilizando o calor transferido, calor latente de vaporização e massa molecular apresentados na tabela 21.

Tabela 21 - Dados para dimensionamento do sistema de ventilação de emergência do D0108 e do D0110

Dados para aplicação das equações	D0108	D0110
Altura (m)	2,55	8,65
Raio (m)	1	0,8
A_{TWS} (m ²)	24,02	52,14
Calor latente de vap. furfural (kJ/kg)	444	
Massa molecular do furfural (g/mol)	96,1	

3.2.5. Análise de riscos

3.2.5.1. Matriz de Avaliação de Risco da Repsol

Na Repsol, existe uma normal transversal a todos os centros que dita a metodologia de avaliação de riscos de Segurança e Ambiente através do Método CEL (acrónimo inglês de Consequências, Exposição e Probabilidade). Este método consiste numa avaliação

qualitativa do risco de um determinado evento, denominado por evento iniciador e realiza-se recorrendo à utilização das três matrizes que se seguem:

- 1) Matriz de Consequências (tabela 22): Para cada evento iniciador são escolhidos os potenciais vetores afetados (Pessoas, Propriedade, Ambiente ou Reputação) e deve seleccionar-se o maior nível de consequência expectável que se aplique. A cada consequência está associada uma valoração qualitativa (coluna mais à esquerda) e outra quantitativa (coluna mais à direita):

Tabela 22. Matriz das Consequências. Método CEL

	Consequências (C)				Valor
	Pessoas	Propriedade	Ambiente	Reputação	
Trivial	Primeiros Socorros	≤ 5k€	Sem dano ambiental ou derrame que não alcança o meio.	Sem difusão	0,5
Menor	Tratamento médico ou trabalho restrito	5k€ - 100k€	Dano ambiental mínimo, não é necessário remediar.	Difusão interna	1,4
Moderado	Lesão com perda de dias	100k€ - 1M€	Dano ambiental relevante. Possível sansão. Supera os “limites de referência”.	Crise de nível verde	3
Sério	Lesões e/ou incapacidades permanentes	1M€ - 10M€	Dano ambiental grave. Supera em várias zonas os “limites de referência”. Pode afetar terceiros significativamente.	Crise de nível amarelo	7
Muito sério	Uma fatalidade	10M€ - 100M€	Dano ambiental muito grave. Derrame relevante. Medidas de compensação.	Crise de nível vermelho e/ou difusão em meios a nível nacional	16
Desastroso	Entre 2 e 9 fatalidades	100M€ - 1000M€	Dano ambiental catastrófico. Perda de recursos ambientais. Danos quase permanentes.	Crise de nível vermelho e/ou afetação internacional de forma transitória	40
Catastrófico	10 ou mais fatalidades	> 1000 M€	Dano ambiental catastrófico. Perda extensa de recursos ambientais Danos permanentes.	Crise de nível vermelho e/ou afetação internacional de forma permanente	100

Tipos de crise:

Crise de nível verde: acidentes ou incidentes que ficam limitados ao âmbito local, sem efeitos graves sobre a segurança, o ambiente ou a solvência económica e a gestão da companhia, mas que poderão despertar o interesse dos jornalistas, vizinhos, associações ou autoridades locais.

Crise de nível amarelo: acidentes ou incidentes que ficam limitados ao âmbito local, que têm efeitos severos sobre a segurança, o ambiente ou a solvência econômica e a gestão da companhia e poderão gerar o interesse dos jornalistas, vizinhos, associações ou autoridades locais.

Crise de nível vermelho: acidentes ou incidentes que excedam o âmbito local e que previsivelmente gerarão interesse nos jornalistas, vizinhos, associações ou autoridades nacionais ou internacionais por ter, ou poder ter, graves consequências sobre o ambiente, a segurança ou a solvência econômica e a gestão da companhia.

- 2) Matriz de Exposição (tabela 23): Nesta matriz é selecionada a frequência com que se espera que ocorra o evento iniciador. A cada nível de exposição está também associada uma valoração:

Tabela 23. Matriz de Exposição. Método CEL

Exposição (E)			Valor
Muito rara	Frequência: 10^{-3} /ano	Não se espera que ocorra	0,3
Rara	Frequência: 10^{-2} /ano	É possível que ocorra	0,6
Pouco habitual	Frequência: 10^{-1} /ano	Espera-se que ocorra pelo menos uma vez	1,2
Ocasional	Frequência: 10^0 /ano	Ocorre com frequência anual	2,5
Frequente	Frequência: 10^1 /ano	Algumas vezes ao ano	5
Contínua	Frequência: 10^2 /ano	Mais de uma vez ao mês	10

- 3) Matriz de Probabilidade (tabela 24): Nesta matriz seleciona-se a probabilidade de uma vez desenvolvido o evento iniciador, se alcançar um dano com as consequências selecionadas anteriormente. Esta probabilidade deve estudar-se de forma independente para cada consequência.

Tabela 24. Matriz de Probabilidade. Método CEL

Probabilidade (P)	Valor	
Praticamente impossível	10^{-5}	0,3
Altamente improvável	10^{-4}	0,6
Remotamente possível	10^{-3}	1,2
Pouco habitual	10^{-2}	2,5
Possível	10^{-1}	5
Quase certo	10^0	10

Uma vez obtidos os valores de consequência, exposição e probabilidade nas matrizes anteriores, calcula-se o valor de risco associado com a equação 17:

Eq. 17 (Cálculo do risco)

$$\mathbf{Risco} = \mathbf{C} \times \mathbf{E} \times \mathbf{L}$$

Ou seja:

$$\mathbf{Risco} = \mathbf{Consequência} \times \mathbf{Exposição} \times \mathbf{Probabilidade}$$

Em função dos resultados obtidos o risco classifica-se de acordo com a tabela 25, tabela que conforme o risco obtido lhe atribui uma classificação:

Tabela 25. Matriz do Risco. Método CEL

Classificação	Valor do Risco R = C x E x L
Risco menor	$R \leq 14$
Risco moderado	$14 < R \leq 35$
Risco alto	$35 < R \leq 82$
Risco urgente	$82 < R \leq 350$
Risco extremo	$R > 350$

Esta metodologia é utilizada para analisar o risco associado aos processos e instalações existentes. Se a avaliação do risco for superior a 14 (risco moderado ou superior) deverão ser estudadas medidas corretivas que permitam diminuir o risco para menor. Se resultar num risco urgente ou extremo, a atividade deverá ser suspensa.

Sempre que existem projetos associados a questões de segurança e que como tal não viabilidade económica, a sua viabilidade e priorização são estudadas através desta metodologia permitindo assim fazer a comparação do risco antes do investimento com o risco após o investimento.

3.2.5.2. Metodologia de justificação de investimento por segurança ou ambiente

Numa empresa de grandes dimensões, nem todos os projetos têm aprovação de investimento para poderem ser realizados e dos projetos que são aprovados, nem todos poderão ser realizados no imediato. Deste modo, é necessário que existam métodos para definir quais os projetos que são aprovados e quais são os prioritários.

A método mais comum para justificar um pedido de investimento para um projeto na Repsol é através do estudo da sua viabilidade económica ao longo do tempo onde projetos mais rentáveis têm mais probabilidade de serem aprovados. Os projetos associados a questões de Segurança ou Ambiente habitualmente não são viáveis economicamente e, como tal, têm uma metodologia específica para avaliar a sua necessidade e a sua prioridade.

Quando a justificação para um investimento se deve a motivos de melhorias de Segurança ou Ambiente é preenchido um impresso específico (anexo 1) onde, através da Metodologia de Avaliação de Risco da Repsol se utiliza a Matriz CEL para comparar o risco que está presente antes de implementar o projeto em questão com risco que ficará após a implementação do mesmo.

Quanto maior for a diferença entre o risco antes do investimento e o risco antes do investimento, maior será a sua viabilidade de aprovação. Se o risco antes do investimento for superior a 35 (risco alto), deverão ser tomadas medidas de prevenção e/ou de mitigação para que a unidade possa continuar em funcionamento até que o projeto seja implementado.

Este impresso é preenchido por uma equipa onde estarão presentes os seguintes elementos: Engenheiro de Projeto ao qual foi atribuído o estudo do projeto, Técnico de Operação da instalação que pretende o projeto e Técnico de Segurança e/ou Técnico de Ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados do dimensionamento das válvulas do sistema de *blanketing*

Este capítulo aborda os resultados obtidos dos seguintes tópicos:

- Resultados obtidos para o dimensionamento das válvulas de expiração e expiração.
- Resultados obtidos para o dimensionamento da válvula do sistema de ventilação de emergência.
- Verificação da conformidade dos sistemas atualmente instalados nos equipamentos.
- Análise da matriz de investimentos da empresa para justificar o investimento na atualização ou novos sistemas de *blanketing*.
- Realização de uma análise económica de forma a decidir qual o melhor sistema a aplicar.

4.1.1. Resultados obtidos para o dimensionamento das válvulas de expiração do sistema de *blanketing*

Com a aplicação da metodologia definida no capítulo 3, nomeadamente as equações 1, 2 e 3 e dados obtidos relativamente às características dos tanques (caudal máximo de importação, volume e localização geográfica), calculou-se o caudal mínimo necessário para a válvula de expiração. A tabela 26 apresenta os resultados obtidos de caudal volumétrico a expirar. Tem-se para cada um dos tanques o valor do caudal volumétrico a expirar devido aos efeitos térmicos e o caudal volumétrico devido às operações de importação dos tanques, estes dois valores inicialmente expressos em m^3/h foram normalizados, convertendo-se para Nm^3/h e somados. O total é o caudal volumétrico mínimo a expirar por cada um dos tanques.

Tabela 26 – Caudal mínimo necessário para as operações de importação dos tanques

Tanques	V_{ot} (Nm^3/h)	V_{op} (Nm^3/h)	Total (Nm^3/h)
D0910	25,57	6,76	32,33
D0105	43,56	105,36	140,72
D0403	4,74	3,96	8,70
D0108	2,45	0,24	2,69
D0110	3,40	0,35	3,75

Como seria de esperar, observa-se uma relação direta com os caudais de importação das bombas associadas a cada um dos tanques com o caudal volumétrico a expirar, ou seja, quanto maior o caudal de exportação, maior o caudal volumétrico a expirar.

Os efeitos térmicos contribuem significativamente para o aumento dos caudais a expirar. O impacto dos efeitos térmicos nos caudais volumétricos a expirar são particularmente notórios nos tanques de menor volume como o D0108 e D0110 (tanques que armazenam furfural), onde a maioria do azoto a expirar pela válvula de *blanketing* é devido à expansão o fluido armazenado.

Com base nos valores apresentados na tabela 22, será feita a verificação da válvula de expiração atualmente instalada nos tanques e se a mesma está corretamente dimensionada. Caso não esteja a cumprir os requisitos de caudal volumétrico a expirar terá de ser feito um estudo económico ao equipamento para recomendar uma nova válvula.

4.1.2. Resultados obtidos para o dimensionamento das válvulas de inspiração do sistema de *blanketing* para os três níveis

Aplicando as equações 4, 5 e 6, calculou-se o caudal volumétrico mínimo necessário para a válvula de inspiração (V_i) para cada um dos três níveis de *blanketing*. Para calcular o volume mínimo de azoto de reserva (V_t) que garanta a alimentação do sistema de *blanketing* foram utilizadas as equações 7, 8 e 9. A tabela 27 apresenta, para cada um dos níveis de *blanketing*, o caudal volumétrico mínimo necessário de azoto a introduzir nos tanques e a quantidade de azoto mínima de reserva para o *blanketing* (V_t). Como todos os valores foram inicialmente calculados nas condições de pressão e temperatura de operação dos tanques, foram normalizados para se poder fazer as corretas comparações com os sistemas atualmente instalados.

Tabela 27 - Caudal mínimo das válvulas do sistema de *blanketing* durante operações de exportação, e volume de azoto de reserva necessário

	D0910	D0105	D0403	D0108	D0110
	V_i (Nm ³ /h)	V_i (Nm ³ /h)	V_i (Nm ³ /h)	V_i (Nm ³ /h)	V_i (Nm ³ /h)
Nível 1	19,63	136,67	16,43	7,71	14,32
Nível 2	36,21	161,02	26,92	15,40	28,60
Nível 3	85,96	234,05	58,38	38,45	71,45
	V_t (Nm ³)	V_t (Nm ³)	V_t (Nm ³)	V_t (Nm ³)	V_t (Nm ³)
Nível 1	4,40	7,71	1,59	0,93	1,93
Nível 2	8,79	15,41	3,17	1,86	3,86
Nível 3	13,19	23,12	4,76	2,80	5,79

Analisando os dados, observa-se que é possível relacionar as necessidades de caudal volumétrico de inspiração com os caudais de exportação das bombas associadas a cada um dos tanques.

Também os níveis apresentam diferenças entre si, isto porque a filosofia da norma API2000 para os níveis de *blanketing* baseia-se nos três níveis oferecerem níveis de proteção idênticas.

Os caudais de inspiração são menores no *blanketing* nível 1, sendo necessário o sistema estar dotado de equipamentos e controlos adicionais, como por exemplo:

- medidores de pressão;
- analisadores de atmosfera para medir os limites de inflamabilidade;
- alarme de subpressão;
- tapa-chamas, ligações;
- instalação e configuração de alarmes dos equipamentos à sala de controlo.

A necessidade de todos estes equipamentos é devido a este sistema ter um caudal volumétrico de azoto muito menor à sua disposição para manter a atmosfera do espaço de vapor abaixo do limite de inflamabilidade inferior. Isto faz com que o sistema tenha de reagir mais rapidamente e tenha menos tolerância a diferenças da composição da atmosfera do espaço de vapor. Nas situações em que se opte pelo nível 1 de *blanketing*, tem de se ter em conta que haverá um investimento inicial em equipamentos muito superior comparado com os restantes níveis. Este investimento poderá ser viável ou não, conforme os custos associados ao consumo de azoto.

Para uma solução intermédia temos o nível 2, em que os consumos de azoto deste nível são superiores ao nível 1 e inferiores ao nível 3. E do ponto de vista de injeção de azoto no espaço de vapor, este sistema é mais robusto. Para este nível a única necessidade de equipamentos adicionais ao sistema são uma segunda linha de proteção, composta pelo tapa-chamas que protege a válvula de expiração.

O *blanketing* de nível 3 é o sistema que possui maiores consumos de azoto. Não necessita de equipamentos adicionais, apenas a instalação de válvulas de inspiração e expiração e válvulas de ventilação de emergência que estejam dimensionadas para o caudal necessário. Isto pode traduzir-se em poupanças no investimento inicial, mas os custos operatórios serão superiores.

No que toca aos volumes de azoto mínimos de reserva necessários para o sistema de *blanketing*, estes estão diretamente associados aos caudais de inspiração, quando maior este caudal, maior o gás de reserva necessário.

4.1.3. Resultados obtidos para o dimensionamento do sistema de ventilação de emergência

Na tabela 28 estão os resultados obtidos para calcular o caudal da válvula de ventilação de emergência para cada tanque. Foram aplicadas as equações 12, 13, 14 e 15 (cada uma referente a uma gama de áreas de superfície molhada total) onde se calculou o calor absorvido pelo fluido no interior do tanque (Q). Com o calor absorvido e dados das substâncias armazenadas (massa molecular e calor latente), foi utilizada a equação 16 onde é calculado o caudal volumétrico mínimo (q) necessário para a válvula do sistema de ventilação de emergência dos tanques em estudo.

Tabela 28 - Calor transferido e caudal mínimo para a ventilação de emergência

Tanques	Q (W)	q (Nm ³ /h)
D0910 (etanol/metanol)	3 276 725 (Q3)	8,46
D0110	1 941 527 (Q2)	6,68
D0105	251 825 (Q3)	0,76
D0403	355 648 (Q2)	1,08
D0108	325 586 (Q2)	1,12

Em situações de operação normal do sistema de *blanketing* esta válvula não opera, mas se houver um incêndio e/ou explosão nas proximidades do tanque irá haver uma transferência de calor para as substâncias armazenados. Este acréscimo de energia ao sistema irá aumentar a vaporização dos produtos armazenados, esta vaporização e consequente aumento de volume e pressão no interior do tanque não é contabilizada nos caudais volumétricos associados a efeitos térmicos.

Esta necessidade de caudal volumétrico é alocada a uma válvula independente do sistema de *blanketing*, esta válvula está configurada para operar a uma pressão ligeiramente inferior à pressão de rotura do tanque, como cada um dos tanques têm uma pressão limite de rotura também cada uma das válvulas terá uma calibração diferente.

Quanto maior o tanque, maior a superfície de incidência do calor proveniente de fontes externas aos tanques, isto aumenta a dissipação do calor e a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura das substâncias armazenadas. As mesmas razões aplicam-se para o volume do tanque, maior volume de substâncias armazenadas num tanque maior o calor necessário para todas as substâncias armazenadas sofrerem aumentos de temperatura.

A substância armazenada também influencia o caudal volumétrico necessário porque existem diferenças entre substâncias, especialmente na quantidade de vapores libertados quando submetidas a aumentos de temperatura. O caso do D0910 é evidente, o metanol tem uma temperatura de ebulição menor que o etanol, isto significa que com menos energia (menor temperatura) o metanol irá libertar mais vapores que o etanol. Maior libertação de vapores vai implicar maior necessidade de caudal para a válvula de ventilação de emergência.

4.2. Comparação de resultados obtidos com sistemas instalados nas fábricas

4.2.1. Resultados para o tanque de etanol ou metanol – D0910

Para comparar os caudais volumétricos relativos às válvulas de inspiração e expiração atualmente instaladas e os resultados obtidos para os dimensionamentos em concordância com a norma API2000 foi construída a tabela 29.

Tabela 29 - Comparação do sistema instalado com o dimensionamento realizado para o tanque D0910

	D0910		
Caudal de inspiração instalado (Nm ³ /h)	35		
Nível do <i>Blanketing</i>	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Necessidades inspiração API2000 (Nm ³ /h)	19,63	36,21	85,96
Caudal de expiração instalado (Nm ³ /h)	170		
Necessidades expiração API2000 (Nm ³ /h)	69,52		

Através da documentação associada ao tanque D0910 e verificação em campo foi possível apurar os seguintes requisitos para um sistema de *blanketing* nível 1: caudais de inspiração e expiração de azoto superiores aos mínimos, a substituição das válvulas de *blanketing* para adequar o sistema ao nível 1 permitirá uma diminuição nos consumos de azoto, isto pode traduzir-se em poupanças nos gastos de azoto. Foi possível averiguar a presença de um tapa-chamas e sistemas de medição de pressão.

No entanto, o sistema no seu estado atual não cumpre todos os requisitos da norma API 2000 para *blanketing* nível 1, o sistema não é corretamente monitorizado, estando em falta o sistema de medição de concentração de oxigênio e alarmes para pressão de vácuo. Também não existe documentação referente ao tapa-chamas, apenas se confirma a existência do mesmo não se sabendo as suas características (tapa-chamas que suporte deflagrações atmosféricas do grupo IIA).

Para os outros dois níveis de *blanketing*, o caudal de inspiração do sistema instalado é insuficiente.

É necessária uma análise económica para determinar o que é mais viável, se mudar o sistema de *blanketing* instalado ou se justifica fazer a atualização do sistema atualmente instalado.

Em termos de ventilação de emergência, foi possível observar no local a presença deste equipamento, mas não existe documentação com as especificações da mesma. Assume-se, portanto, que o sistema não cumpre os mínimos necessários.

4.2.2. Análise dos sistemas atualmente instalados

Para comparar os caudais volumétricos relativos às válvulas de inspiração e expiração atualmente instaladas e os resultados obtidos para os dimensionamentos em concordância com a norma API2000 foi construída a tabela 30. É de referir que o sistema atualmente instalado realiza o *blanketing* para os quatro tanques em simultâneo (D0105, D0403, D0108, D0110):

Tabela 30 - Comparação sistema montado com o dimensionamento realizado

	D0105	D0403	D0108	D0110
Caudal de inspiração instalado (Nm ³ /h)	160			
Nível do Blanketing	Nível 1	Nível 2	Nível 3	
Necessidades inspiração API2000 (Nm ³ /h)	175,13	231,93	402,33	
Caudal de expiração instalado (Nm ³ /h)	160	9	3	11
Necessidades expiração API2000 (Nm ³ /h)	140,72	8,71	2,69	3,75

Estes quatro tanques têm um sistema de *blanketing* que é feito por apenas uma válvula de inspiração. Esta válvula fornece azoto aos quatro tanques. Somando os caudais de azoto calculados individualmente para cada tanque verifica-se que o caudal de azoto a inspirar no sistema atualmente instalado é insuficiente para qualquer um dos níveis de *blanketing*. É necessário aumentar os caudais de azoto a inspirar substituindo a válvula de azoto

instalada por quatro válvulas de inspiração (uma para cada tanque). Este aumento de caudal de azoto necessário para o sistema estar de acordo com os valores calculados vai levar a um aumento dos custos de operação. Foi possível verificar no local um manómetro por tanque para medição de pressão e transmissão de informação (pressão no interior do tanque) para a sala de controlo da fábrica.

Os caudais de expiração estão de acordo com as necessidades dimensionadas, estando estes sistemas individualizados por tanque. As válvulas de ventilação de emergência possuem cada uma um tapa-chamas, mas a documentação do mesmo já não existe, não sendo possível verificar se o mesmo aguenta deflagrações atmosféricas do grupo IIA, é necessário fazer a substituição deste sistema.

É necessário realizar uma análise económica para determinar qual dos três níveis de *blanketing* é mais viável. Sugere-se também eliminar o sistema comum e montar um sistema para cada um dos tanques, uma vez que é considerada má prática os quatro equipamentos estarem dependentes de apenas um sistema de *blanketing* comum. Qualquer falha no sistema comum iria comprometer a segurança de quatro tanques.

Em termos de ventilação de emergência nenhum dos tanques possui estes equipamentos, logo é necessário montar este sistema para cada um dos tanques com base nos valores calculados anteriormente.

4.3. Justificação de investimento

4.3.1. Resultados da análise de riscos

Para fazer obter a aprovação do investimento é necessário fazer a avaliação do risco antes e depois da implementação do projeto. Para tal, foi preenchido o impresso de Avaliação do Risco associado à autorização de um projeto.

Como evento iniciador foi considerada a ocorrência de uma fonte de ignição que pudesse desencadear uma explosão num dos tanques. Não se incluem neste evento, as fontes de ignição previstas como por exemplo pequenos trabalhos de manutenção com avaliação de risco e medidas de prevenção dedicadas.

Valores da Matriz CEL considerados para antes do investimento (situação atual):

Valor C (Consequências) = 16. Em caso de ocorrência de uma explosão, os possíveis danos a pessoas poderão chegar a uma fatalidade, os danos materiais e perdas de resultados

poderão chegar a valores entre os 10 e os 100 milhões de euros e danos de reputação de um acidente destas dimensões poderão implicar uma difusão a nível nacional.

Valor E (Exposição) = 1,2. Estima-se que a frequência de ocorrência de uma fonte de ignição não prevista junto a um dos tanques ocorra pelo menos uma vez na vida da instalação, ou seja, com a frequência equivalente a 10^{-1} /ano (uma vez a cada 10 anos).

Valor L (Probabilidade) = 1,2. Com o sistema atual, estima-se que é remotamente possível que as consequências do valor C se materializem. Ou seja, estima-se que 1 em cada 1000 vezes (10^{-3}) que ocorra uma fonte de ignição não prevista que as consequências se materializem numa fatalidade, num prejuízo entre 10 e 100 milhões de euros ou num incidente com divulgação nacional.

Valor R (Risco) antes do investimento = Consequência \times Exposição \times Probabilidade

$$R = 16 \times 1,2 \times 1,2 = 23, \text{ ou seja, Risco Moderado}$$

Valores da Matriz CEL considerados para depois do investimento (com a implementação do projeto):

Valor C (Consequências) = 16. As consequências foram mantidas as mesmas para os 3 casos pois no caso de ocorrência de uma explosão, os piores danos para cada caso serão os mesmos.

Valor E (Exposição) = 1,2. A frequência de uma fonte de ignição não prevista nesta zona permanece a mesma pois a implementação deste projeto não implica uma alteração nesse acontecimento.

Valor L (Probabilidade) = 0,6. Com a implementação do novo sistema de blanketing prevê-se que a probabilidade de chegada de uma nuvem inflamável até uma fonte de ignição seja diminuída e, como tal, a probabilidade de materializar as consequências diminuirá para 1 em cada 10000 vezes (10^{-4}) tornando-se altamente improvável que ocorram as consequências descritas.

Valor R (Risco) após o investimento = Consequência \times Exposição \times Probabilidade

$$R = 16 \times 1,2 \times 0,6 = 11,5, \text{ ou seja, Risco Menor}$$

Como o risco antes do investimento não foi superior a 35, não foi necessário descrever medidas de prevenção ou mitigação. O impresso preenchido encontra-se no Anexo 1.

Com a aplicação da metodologia de avaliação de riscos e preenchimento do impresso conclui-se que a implementação do projeto ajudará a diminuir a probabilidade de ocorrência de consequências muito sérias, resultando numa diminuição do risco de moderado para menor. Os valores de risco antes e depois do investimento, serão utilizados para eleger a prioridade deste projeto em relação a outros, tendo em conta o orçamento disponível.

4.4. Comparação da viabilidade económica dos níveis de *blanketing*

Após avaliação de riscos, é necessário avaliar qual o nível de *blanketing* é mais viável. Desta forma, é necessário analisar os valores económicos e perceber qual dos sistemas é mais viável a longo prazo e se os custos de investimento inicial são rapidamente abatidos pela diminuição nos custos de consumo de azoto. A tabela 31 divide por tanque o custo anual de azoto inerente a cada nível dos sistemas de *blanketing*, assume-se 8000 horas de funcionamento anuais para cada um dos tanques e um custo de 0,05 €/Nm³ de azoto. O tanque D0910 possui duas opções, uma delas utiliza as válvulas de *blanketing* atualmente instaladas, a opção B seria com os custos anuais com as válvulas novas que possuem consumos menores.

Tabela 31 - Custos de azoto anuais

Equipamento		Consumos azoto (Nm ³ /h)	Custo anual (€)
D0910	Nível 1 (A)	35	14000
	Nível 1 (B)	19,6	7850
	Nível 2	36,2	14483
	Nível 3	85,9	34383
D0105	Nível 1	136,7	54668
	Nível 2	161,0	64407
	Nível 3	234,0	93621
D0403	Nível 1	16,4	6572
	Nível 2	26,9	10766
	Nível 3	58,4	23350
D0108	Nível 1	7,7	3083
	Nível 2	15,4	6158
	Nível 3	38,5	15380
D0110	Nível 1	14,3	5727
	Nível 2	28,6	11440
	Nível 3	71,5	28579

Foi contactado um fornecedor de válvulas e equipamentos de *blanketing* para obter valores monetários dos diferentes equipamentos usados. Estes sistemas são vendidos como um conjunto de duas válvulas (válvulas de inspiração e expiração), a válvula de ventilação de emergência, tapa-chamas e analisadores de gases são vendidos em separado. O custo dos equipamentos é variável com base no caudal de gás que as válvulas e tapa-chamas admitem e o preço dos materiais de construção das mesmas. Os custos dos analisadores dependem do modelo do analisador e gases a medir. Devido à grande oscilação de preços das materiais de construção das válvulas de *blanketing* e segredos inerentes à indústria, os valores utilizados são valores grosseiros. [49], [50]

A integração de alarmes com a sala de controlo para medição de inflamabilidade na atmosfera do espaço de vapor, requisito para o nível 1, não foi tida em conta na análise económica, uma vez que não foi possível obter valores financeiros para a configuração e alteração dos equipamentos associados a este subsistema. A tabela 32 mostra os valores de investimento inicial para cada um dos tanques distribuídos por níveis de *blanketing*. Os caudais das válvulas entre os diferentes tanques são bastante diferentes, mas devido às limitações na obtenção de dados assumiu-se um custo fixo para as válvulas de inspiração e expiração para cada nível. Estes valores não são muito significativos dado a unidade de grandeza dos custos anuais associados ao azoto (tabela 31), uma vez que o fornecedor de válvulas afirma que o grande custo associado a este tipo de válvulas é a tecnologia e a oscilação do preço de materiais.

Tabela 32 - Análise económica

	Equipamentos	Nível 1	Nível 2	Nível 3
D0910 (opção A)	Tapa Chamas (€)	450	450	0
	Válvulas de <i>Blanketing</i> (€)	0	12000	16000
	Válvulas de ventilação de emergência (€)	5000	5000	5000
	Analisadores (€)	2700	0	0
	Investimento inicial (€)	8150	17450	21000
D0910 (opção B)	Tapa Chamas (€)	450	450	0
	Válvulas de <i>Blanketing</i> (€)	10000	12000	16000
	Válvulas de ventilação de emergência (€)	5000	5000	5000
	Analisadores (€)	2700	0	0
	Investimento inicial (€)	18150	17450	21000
D0105	Tapa Chamas (€)	450	450	0
	Válvulas de <i>Blanketing</i> (€)	10000	12000	16000
	Válvulas de ventilação de emergência (€)	5000	5000	5000
	Analisadores (€)	2700	0	0
	Investimento inicial (€)	18150	17450	21000

	Equipamentos	Nível 1	Nível 2	Nível 3
D0403	Tapa Chamas (€)	450	450	0
	Válvulas de <i>Blanketing</i> (€)	10000	12000	16000
	Válvulas de ventilação de emergência (€)	5000	5000	5000
	Analisadores (€)	2700	0	0
	Investimento inicial (€)	18150	17450	21000
D0108	Tapa Chamas (€)	450	450	0
	Válvulas de <i>Blanketing</i> (€)	10000	12000	16000
	Válvulas de ventilação de emergência (€)	5000	5000	5000
	Analisadores (€)	2700	0	0
	Investimento inicial (€)	18150	17450	21000
D0110	Tapa Chamas (€)	450	450	0
	Válvulas de <i>Blanketing</i> (€)	10000	12000	16000
	Válvulas de ventilação de emergência (€)	5000	5000	5000
	Analisadores (€)	2700	0	0
	Investimento inicial (€)	18150	17450	21000

Para tomar a decisão de qual dos níveis de *blanketing* é mais viável implementar, foram construídos os seguintes gráficos onde se comparam os custos de investimento inicial mais os custos associados ao consumo de azoto durante um período de 5 anos. O nível de *blanketing* escolhido será o sistema que apresente um custo total menor ao fim de 5 anos.

A figura 14 é referente à opção A para o tanque D0910, esta opção tem um custo de investimento inicial menor para o nível 1 já que aproveita as válvulas de inspiração e expiração atualmente instaladas. Como o nível 1 possui custos de operação muito menores (caudal volumétrico de azoto), torna-se a solução mais atrativa apresentado custos menores tanto inicialmente como a longo prazo.

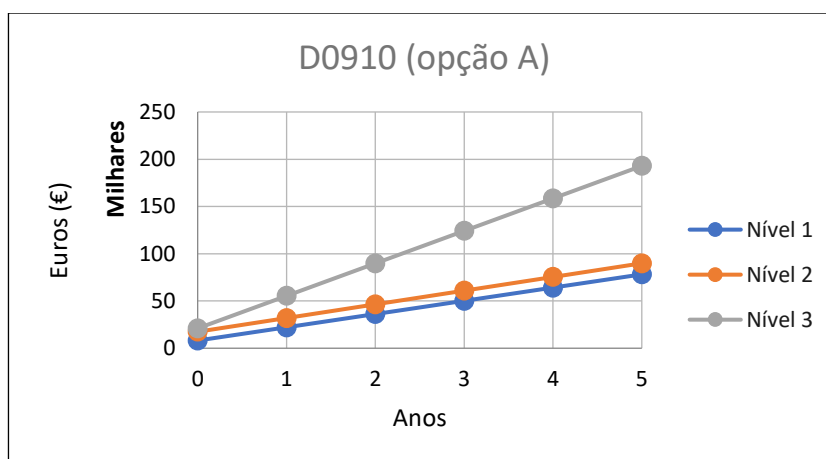


Figura 14 - Custos de investimento e operação para cada nível de *blanketing* do D0910 (opção A)

A figura 15 é referente à opção B para o tanque D0910. Ao contrário da opção A, este sistema assume equipamentos novos para todos níveis, o nível 1 apresenta um custo inicial e custos operatórios menores que o nível 3. Comparando o nível 1 com o nível 2, sensivelmente a meio do segundo ano os custos operatórios tornam o nível 1 mais barato que o nível 2. O nível 1 será o sistema mais atrativo a medio longo prazo.

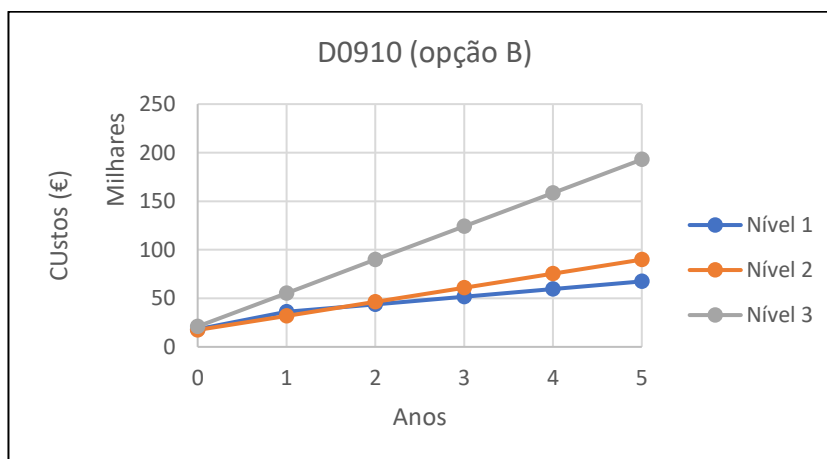


Figura 15 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0910 (opção B)

Comparando a opção A com a B, através da figura 16, a opção B é mais atrativa a longo prazo porque a instalação de novas válvulas de inspiração reduz os consumos anuais de azoto, a diferença de investimento inicial da opção A para a opção B é de 10000€, a partir do 2º ano de funcionamento a opção B é economicamente mais rentável.

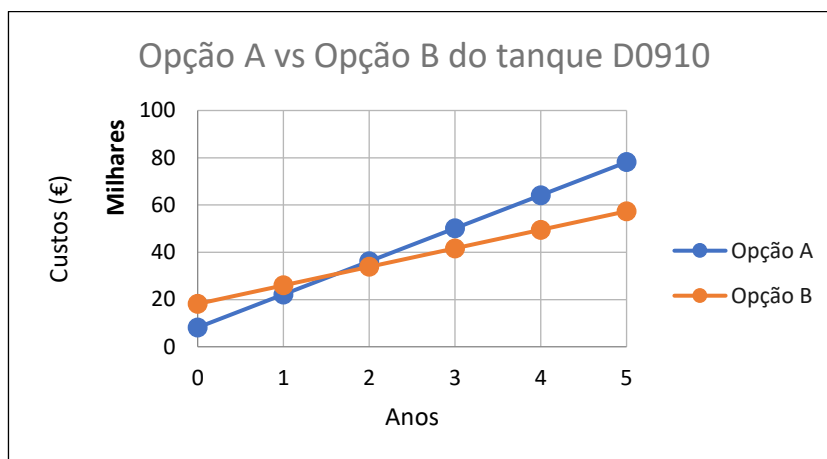


Figura 16 - Opção A vs opção B do tanque D0910

A decisão de qual dos níveis de *blanketing* aplicar ao D0105 pode ser analisada através da figura 17. O nível 1 apresenta custos de investimento inicial menores que o nível 3, devido as válvulas de menor dimensão serem mais baratas, os custos de operação são

menores em relação aos níveis 2 e 3, os custos de investimento inicial ligeiramente menores do nível 2 não são suficientes para terem um reflexo nos custos do sistema ao fim de meses de operação. Como todos os níveis oferecem proteção idêntica, o nível 1 é muito mais atrativo devido aos custos totais menores.



Figura 17 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0105

Para o caso do D0403, através da figura 18, pode-se verificar que o nível 1 apresenta custos de investimento inicial menores que o nível 3, devido às válvulas de menor dimensão serem mais baratas, os custos de operação são menores em relação aos níveis 2 e 3, os custos de investimento inicial ligeiramente menores do nível 2 não são suficientes para terem um reflexo nos custos do sistema ao fim de meses de operação. Como todos os níveis oferecem proteção idêntica, o nível 1 é muito mais atrativo devido aos custos totais menores.

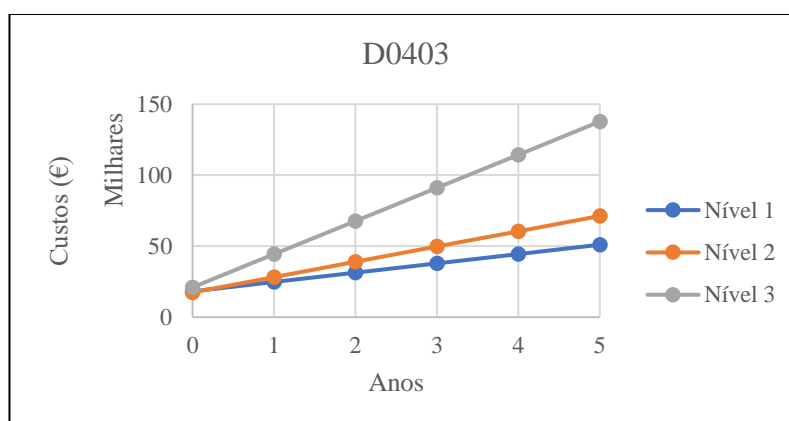


Figura 18 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0403

No caso do D0108 e D0110, ambos apresentam resultados muito similares, através das figuras 19 e 20, pode-se verificar que o nível 1 apresenta custos de investimento inicial

menores que o nível 3, devido às válvulas de menor dimensão serem mais baratas, os custos de operação são menores em relação aos níveis 2 e 3, os custos de investimento inicial ligeiramente menores do nível 2 não são suficientes para terem um reflexo nos custos do sistema ao fim de meses de operação. Como todos os níveis oferecem proteção idêntica, o nível 1 é muito mais atrativo devido aos custos totais menores.



Figura 19 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0108

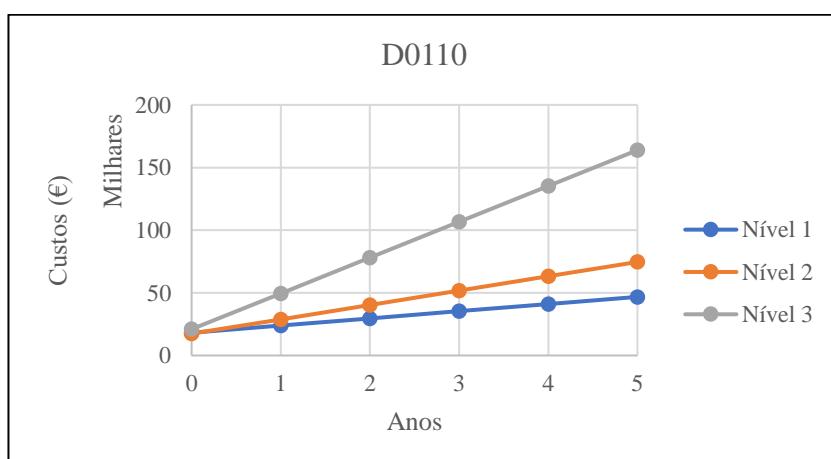


Figura 20 - Custos de investimento e operação para cada nível de blanketing do D0110

Para todos os tanques estudados, o *blanketing* nível 1 foi considerado a solução mais viável. Isto significa que para todos os tanques é necessário instalar válvulas de inspiração, expiração e ventilação de emergência com os caudais de azoto calculados para o *blanketing* nível 1. Também é necessário instalar novos tapa-chamas de fim de linha para todas as válvulas de expiração que suportem deflagrações do grupo IIA, analisadores de gases e sistema de paragem de emergência para situações de subpressão.

5. CONCLUSÕES

O *blanketing* é um sistema crucial para a segurança e preservação dos produtos perigosos armazenados nos tanques estudados. Estes são essenciais para prevenir explosões ou falhas estruturais com consequências maiores na eventualidade da manifestação dos riscos nos tanques de armazenamento de substâncias perigosas ou nas suas imediações.

Todos os tanques estudados possuem sistemas de *blanketing* que foram instalados durante as fases de construção das fábricas de butadieno e ETBE/MTBE. Com o acumular de experiência e estudos de acidentes que ocorrem na indústria petroquímica, a norma de referência para estes sistemas tem sido atualizada e os requisitos mínimos para a segurança dos tanques de armazenamento de substâncias perigosas têm sido aumentados.

Os sistemas atualmente instalados fornecem alguma proteção aos tanques, mas como já são muito antigos, nenhum dos sistemas atualmente instalado cumpre os requisitos atuais da norma de referência (API2000), sendo assim considerados sistemas deficientes e com necessidade de serem atualizados.

Com base na análise técnica e económica realizada para cada um dos tanques, sugere-se atualizar o sistema de *blanketing* do tanque D0910 de forma a adequar o sistema ao *blanketing* nível 1 opção B, com a aquisição de válvulas de inspiração e expiração novas, válvulas de ventilação de emergências, tapa-chamas de fim de linha, analisadores de gases.

No caso dos tanques da fábrica de butadieno, D0105, D0403, D0108 e D0110, através da aplicação da metodologia desenvolvida, nenhum dos tanques cumpre os requisitos mínimos de caudal de azoto necessário, recomenda-se instalar novos sistemas de *blanketing* nível 1 e respetivos equipamentos, ou seja, válvulas de inspiração e expiração, válvulas de ventilação de emergências, tapa-chamas de fim de linha e analisadores de gases. Foi escolhido o nível 1 porque apesar de possuir custos de investimento inicial maiores, a poupança em azoto é muito grande, pagando o investimento inicial em tempos muito curtos.

Para além do fator económico, o nível 1 é uma solução mais atrativa uma vez que necessita de menor caudal de azoto em comparação com os outros dois níveis. Isto permite retirar esforço ao sistema de utilidades de azoto de todo o Complexo Industrial de Sines, uma vez que a quantidade de azoto disponível não é ilimitada. O azoto de reserva também foi calculado, mas esta variável foi desprezada, já que o azoto é alimentado de forma

continua às fábricas, apenas o caudal total necessário de azoto é fator limitante, reforçando a ideia de tentar minimizar os consumos de azoto sempre que possível.

Os custos associados ao consumo de azoto são o principal gasto associado aos sistemas de *blanketing*, uma medida futura para minimizar tanto os custos como as necessidades de importar azoto seria desenvolver e instalar sistemas de recuperação de gases. Estes sistemas permitiriam a reciclagem de elevadas quantidades de azoto e baixar os custos com este gás. Dependendo dos resultados deste estudo, os níveis de *blanketing* escolhidos poderiam sofrer alterações.

O Complexo Industrial de Sines não possui na sua atual configuração armazenagem de azoto ativa, estando sempre dependente de um caudal externo fornecido diretamente ao site. Caso haja uma falha, em particular uma rotura da linha de fornecimento de azoto, os sistemas de *blanketing* poderão ficar inviabilizados. Seria prudente do ponto de vista de segurança existirem tanques que garantissem os valores mínimos de azoto de reserva. Isto permitira, no limite, ganhar tempo para parar a exportação de produto dos tanques e a reserva de azoto mínima que foi calculada seria suficiente para, no limite, ter azoto suficiente para uma operação de exportação total do tanque.

Com a análise de documentação disponível constatou-se que existem dois tanques desativados cada um com capacidades para armazenar 250 Nm³ de azoto. Estes tanques pertencem a uma antiga unidade de produção de azoto do Complexo Industrial de Sines, que está atualmente desativada. Seria válido fazer a recuperação dos tanques e as suas ligações à rede de azoto. Este volume de azoto seria o azoto de reserva em caso de falha de abastecimento de azoto. Analisando de forma geral, seria necessário fazer um estudo a todos os consumos de azoto dos sistemas de *blanketing* do Complexo Industrial de Sines de forma a obter-se um volume mínimo de azoto de reserva não só das fábricas de butadieno e ETBE/MTBE, mas também das restantes fábricas que tenham sistemas de *blanketing*.

Durante o desenvolvimento deste trabalho constatou-se várias vezes a falta de documentação relativamente aos equipamentos instalados. Os novos equipamentos a instalar permitem colmatar esta falha documental permitindo no futuro fazer um melhor controlo da adequação do sistema de *blanketing* a requisitos normativos que possam vir a ser alterados no futuro.

A avaliação de riscos desenvolvida permitiu concluir que os sistemas atualmente instalados não colocam as instalações num risco imediato, mas as probabilidades de se manifestarem consequências não desejadas é demasiado elevado para uma indústria que é considerada perigosa. Os resultados desta avaliação permitem também confirmar que os novos sistemas diminuem bastante os riscos, justificando o investimento necessário. Isto é importante porque os sistemas de proteção não geram lucro e são vistos como um custo (apesar de diminuírem o potencial de perdas económicas avultadas). Esta avaliação e o preenchimento do impresso de Avaliação de riscos associada à aprovação de um projeto demonstra que o investimento seria aprovado pela Repsol.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. R. Saisandhiya e M. K. V. Babu, "Hazard Identification and Risk Assessment in Petrochemical Industry," vol. 8, 2020.
- [2] D. A. Crowl e J. F. Louvar, *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*, Prentice Hall PTR, 2002.
- [3] U. C. S. a. H. I. Board, "Barton Solvents Case Study," U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, 2007.
- [4] P. Yanisko, Z. Shying, J. Dumoit e B. Carl, "Nitrogen: A Security Blanket for the Chemical Industry," *CEP Magazine*, pp. 50-55, 2011.
- [5] Manual da Fábrica de MTBE/ETBE e CSP, Repsol Polimeros, 2021.
- [6] "Manual ATEX da fábrica de Butadieno," Repsol Polimeros, 2022.
- [7] Manual do Sistema de Gestão, Repsol Polimeros, 2022.
- [8] "American Petroleum Institute," [Online]. Available: <https://www.api.org/about#tab-origins>. [Acedido em 27 09 2023].
- [9] "Google Maps," [Online]. Available: <https://www.google.com/maps>. [Acedido em 01 03 2023].
- [10] Datasheet storage tank D0105, Repsol Polimeros, 1980.
- [11] Datasheet storage tank D0403, Repsol Polimeros, 1980.
- [12] Datasheet storage tank D0110, Repsol Polimeros, 1980.
- [13] Datasheet storage tank D0108, Repsol Polimeros, 1980.
- [14] P&I - Butadieno, Repsol Polimeros, 2020.
- [15] Manual da Fábrica de Butadieno, Repsol Polimeros, 2021.
- [16] Datasheet storage tank D0910, Repsol Polimeros, 1991.
- [17] Manual da Energia e Utilidades, Repsol Polimeros, 2021.
- [18] A. Basile e F. Dalena, *Methanol: Science and Engineering*, Elsevier, 2018.
- [19] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss e C. Witte, *Methanol*, Wiley-VCH & Co. KGaA, 2012.
- [20] E. Medina, "Methanol Hazards & Safeguards," *Professional Safety*, pp. 67-74, 2014.
- [21] G. M. Walker, *Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol*, Graeme M. Walker, 2010.

- [22] E. W. Menezes e R. Cataluna, "Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process," *Elsevier*, pp. 1149-1152, 2008.
- [23] M. Yin, X. R. Wang, L. Tong, Z. Juawei, J. Gao e Z. Y. Sun, "Hydrogen and ethanol: Production, storage, and transportation," *Elsevier*, pp. 27331-27345, 2021.
- [24] A. R. Louvis e N. A. Silva, "N,N-DIMETILFORMAMIDA (CAS No. 68-12-2)," *Revista Virtual Quimica*, pp. 1764-1785, 2016.
- [25] H. U. Kafferlein, C. Ferstl, A. Burkhart-Reichl, K. Hennebruder, H. Drexler, T. Bruning e J. Angerer, "The use of biomarkers of exposure of N,N-dimethylformamide in health risk assessment and occupational hygiene in the polyacrylic fibre industry," *Occupacional Environmental Medicine*, pp. 330-336, 2005.
- [26] P. M. Mathias, J. R. Elliott e A. Klamt, "Butadiene Purification Using Polar Solvents. Analysis of Solution Nonideality Using Data and Estimation Methods," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 4996–5004, 2008.
- [27] Dimethylformamide (DMF) - Health and Safety Guide, World Health Organization, 1990.
- [28] H. Schoppe, P. Kleine-Mollhoff e R. Epple, "Energy and Material Flows and Carbon Footprint Assessment Concerning the Production of HMF and Furfural from a Cellulosic Biomass," *Processes*, vol. 8, nº 119, 2020.
- [29] Y. Kai, G. Wu, T. Lafleur e C. Jarvis, "Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 38, pp. 663-676, 2014.
- [30] P. Amyotte, *Introduction to Process Safety for Undergraduates and Engineers*, Wiley, 2016.
- [31] S. Mannan, *Lees' Loss Prevention in the Process Industries: hazard identification, assessment and control*, Elsevier, 2012.
- [32] A. M. Nassimia, M. Jafarib, H. Farrokhpoura e M. H. Keshavarzb, "Constants of explosive limits," *University of Technology, Shahin Shahr, Iran*, 2017.
- [33] Guia de boas práticas não vinculativo para a aplicação da Directiva 1999/92/CE "ATEX" (atmosferas explosivas), Luxemburgo: Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, 2005.
- [34] "Manual ATEX da fábrica de ETBE/MTBE," Repsol Polimeros, 2022.
- [35] M. Mentasti e T. Crippa, "Safe Design Against Explosions of Emission Collecting Systems," *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, pp. 625-630, 2013.
- [36] D. W. Green e M. Z. Southard, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 9th Edition, McGraw-Hill Education, 2019.
- [37] Standard on Explosion Prevention Systems, National Fire Protection Association, 2019.

- [38] E. Capón-García, A. Espuna e L. Puigjaner, "Statistical and simulation tools for designing an optimal blanketing system of a multiple-tank facility," *Chemical Engineering Journal*, pp. 122-132, 2009.
- [39] J. George R. Kinsley, "Properly Purge and Inert Storage Vessels," *CEP Magazine*, pp. 57-31, 2001.
- [40] API 2000 7th edition: Venting Atmospheric and Low-Pressure Storage Tanks, American Petroleum Institute, 2014.
- [41] "Basics of Tank Blanketing," *Pressure and Safety Systems*, 2016.
- [42] i. Valve Concepts, Model 1078, Technical Bulletin, 2020.
- [43] C. F. Parry, Relief Systems Handbook, Institution of Chemical Engineers, 1992.
- [44] ProtectoSeal, "Hinged Emergency Pressure Manhole Cover Vent - 51700 Hinged Emergency Pressure Manhole Cover Vent Product Specification Sheet," 2016.
- [45] H. Phillips e D. K. Pritchard, "Performance Requirements of flame arresters in practical applications," *I.Chem Symposium series*, vol. 97, nº 47-61, 1986.
- [46] Flame arresters, Performance requirements, Test methods and limits for use, EN ISO 16852, 2017.
- [47] M. Davies e T. Heidermann, "Protect Your Process with the Proper Flame Arresters," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 2, nº 16-22, 2013.
- [48] C. Argyropoulos, M. Christolis, Z. Nivolianitou e N. Markatos, "A hazards assessment methodology for large liquid hydrocarbon fuel tanks," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 25, pp. 329-335, 2012.
- [49] N. Instrument, "Nex Instrument," 2023. [Online]. Available: <https://www.nexinstrument.com/xnx-amse-rhnnn>. [Acedido em 23 06 2023].
- [50] Emerson, "Tank blanketing solutions product," 2020.
- [51] Manual de Proteção contra Explosões, Repsol Polimeros, 2022.
- [52] N. Pandya, E. Marsden e N. G. Pascal Floquet, "Toxic Release Dispersion Modelling with PHAST: Parametric Sensitivity Analysis," Institut pour une Culture de Sécurité Industrielle, 2008.

ANEXO 1: Impresso de Avaliação do Risco associado à autorização de um projeto

Avaliação do Risco de Segurança e de Ambiente (de acordo com Norma 353)

Documento de apoio à "Autorización de Propuesta de Inversión"

EMISSION

Emissor: <input type="text"/>	Data: <input type="text"/>	Fábrica/Unidade: <input type="text"/>
Participantes na avaliação: <input type="text"/>		

DESCRIÇÃO

Nome do Investimento: <input type="text"/>
Descrição: <input type="text"/>
Chefe de Projecto: <input type="text"/>

AVALIAÇÃO DO RISCO DE SEGURANÇA E AMBIENTE

Evento iniciador: <input type="text"/>
--

ANTES DO INVESTIMENTO	
MATRIZ CONSEQUÊNCIAS (C)	Valor: <input type="text"/> Comentário: <input type="text"/>
Danos às pessoas <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	
Danos materiais e perda de resultados. Custos de reparação ambiental (€) <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	
Ambiente <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	
Nível de divulgação; reputação <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	

MATRIZ EXPOSIÇÃO (E)		Valor: <input type="text"/>	Comentário: <input type="text"/>
Muito rara	Frequência: 10 ⁻³ /ano	Não se espera que ocorra	0,3 <input type="checkbox"/>
Rara	Frequência: 10 ⁻² /ano	E possível que ocorra	0,6 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	Frequência: 10 ⁻¹ /ano	Espera-se que ocorra pelo menos uma vez	1,2 <input type="checkbox"/>
Ocasional	Frequência: 10 ⁰ /ano	Ocorre com frequência anual	2,5 <input type="checkbox"/>
Frequente	Frequência: 10 ¹ /ano	Algumas vezes por ano	5 <input type="checkbox"/>
Muito frequente	Frequência: 10 ² /ano	Mais de uma vez por mês	10 <input type="checkbox"/>

MATRIZ PROBABILIDADE (P)		Valor: <input type="text"/>	Comentário: <input type="text"/>
Das consequências:		Pessoas	Materiais / Custos
Praticamente impossível	10 ⁻³	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>
Altamente improvável	10 ⁻²	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>
Remotamente possível	10 ⁻¹	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	10 ⁰	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>
Possível	10 ¹	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>
Quase certo	10 ²	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>

RISCO (R) = CONSEQUÊNCIA (C) x EXPOSIÇÃO (E) x PROBABILIDADE (P) = <input type="text"/>
--

DEPOIS DO INVESTIMENTO	
MATRIZ CONSEQUÊNCIAS (C)	Valor: <input type="text"/> Comentário: <input type="text"/>
Danos às pessoas <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	
Danos materiais e perda de resultados. Custos de reparação ambiental (€) <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	
Ambiente <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	
Nível de divulgação; reputação <input type="checkbox"/>	
<input type="text"/>	

MATRIZ EXPOSIÇÃO (E)		Valor: <input type="text"/>	Comentário: <input type="text"/>
Muito rara	Frequência: 10 ⁻³ /ano	Não se espera que ocorra	0,3 <input type="checkbox"/>
Rara	Frequência: 10 ⁻² /ano	E possível que ocorra	0,6 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	Frequência: 10 ⁻¹ /ano	Espera-se que ocorra pelo menos uma vez	1,2 <input type="checkbox"/>
Ocasional	Frequência: 10 ⁰ /ano	Ocorre com frequência anual	2,5 <input type="checkbox"/>
Frequente	Frequência: 10 ¹ /ano	Algumas vezes por ano	5 <input type="checkbox"/>
Muito frequente	Frequência: 10 ² /ano	Mais de uma vez por mês	10 <input type="checkbox"/>

MATRIZ PROBABILIDADE (P)		Valor: <input type="text"/>	Comentário: <input type="text"/>		
Das consequências:		Pessoas	Materiais / Custos	Ambiente	Divulg./Reputaç.
Praticamente impossível	10 ⁻⁵	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>
Altamente improvável	10 ⁻⁴	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>
Remotamente possível	10 ⁻³	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	10 ⁻²	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>
Possível	10 ⁻¹	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>
Quase certo	10 ⁰	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>

RISCO (R) = CONSEQUÊNCIA (C) x EXPOSIÇÃO (E) x PROBABILIDADE (P) =

Se Risco Moderado (14 < R <= 35), ver na memória descritiva do API a estimativa qualitativa do benefício económico (estimativa de poupanças e custos evitados)

Se Risco Alto (R > 35), descrever as medidas de prevenção e/ou de mitigação implementadas

 Risco obtido após a implementação destas medidas:

CONCLUSÃO DA AVALIAÇÃO DO RISCO	
RESUMO	Risco antes do Investimento: <input type="text"/> Risco depois do Investimento: <input type="text"/>
<input type="text"/>	

ANEXO 2: Impresso de Avaliação do Risco associado à autorização de um projeto preenchido

Avaliação do Risco de Segurança e de Ambiente (de acordo com Norma 353)

Documento de apoio à "Autorización de Propuesta de Inversión"

EMISSION

Emissor: Técnico De Segurança	Data:	Fábrica/Unidade: Butadieno/ETBE
Participantes na avaliação: Técnico Da Fabrica De Butadieno/ETBE, Engenheiro De Projeto		

DESCRIÇÃO

Nome do Investimento: Melhorias da segurança na operação de tanques de armazenamento de substâncias perigosas numa fábrica
Descrição: Atualização das válvulas de blanketing e válvulas de ventilação de emergência dos tanques D0910, D0105, D0403, D0108, D0110
Chefe de Projecto: Engenheiro De Projeto

AVALIAÇÃO DO RISCO DE SEGURANÇA E AMBIENTE

Evento iniciador: Fonte de ignição que desencadeia uma explosão
--

ANTES DO INVESTIMENTO		
MATRIZ CONSEQUÊNCIAS (C)	Valor: 16,0	Comentário: Consequências em caso de explosão num dos tanques
Danos às pessoas <input checked="" type="checkbox"/> Uma fatalidade		
Danos materiais e perda de resultados. Custos de reparação ambiental (€) <input checked="" type="checkbox"/> Danos no valor de 10ME - 100ME		
Ambiente <input type="checkbox"/> N/A		
Nível de divulgação; reputação <input checked="" type="checkbox"/> Difusão em meios a nível nacional		

MATRIZ EXPOSIÇÃO (E)		Valor: 1,2	Comentário: Frequência de ocorrência de fontes de ignição não previstas nas proximidades dos tanques
Muito rara	Frequência: 10 ⁻³ /ano	Não se espera que ocorra	0,3 <input type="checkbox"/>
Rara	Frequência: 10 ⁻² /ano	É possível que ocorra	0,6 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	Frequência: 10 ⁻¹ /ano	Espera-se que ocorra pelo menos uma vez	1,2 <input checked="" type="checkbox"/>
Ocasional	Frequência: 10 ⁰ /ano	Ocorre com frequência anual	2,5 <input type="checkbox"/>
Frequente	Frequência: 10 ¹ /ano	Algumas vezes por ano	5 <input type="checkbox"/>
Muito frequente	Frequência: 10 ² /ano	Mais de uma vez por mês	10 <input type="checkbox"/>

MATRIZ PROBABILIDADE (P)		Valor: 1,2	Comentário: Em caso de explosão, probabilidade de cada uma das consequências com o sistema atual			
Das consequências:		Pessoas	Materiais / Custos	Ambiente	Divulg./Reputaç.	
Praticamente impossível	10 ⁻⁵	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	
Altamente improvável	10 ⁻⁴	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>	
Remotamente possível	10 ⁻³	1,2 <input checked="" type="checkbox"/>	1,2 <input checked="" type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input checked="" type="checkbox"/>	
Pouco habitual	10 ⁻²	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	
Possível	10 ⁻¹	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	
Quase certo	10 ⁰	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	

RISCO (R) = CONSEQUÊNCIA (C) x EXPOSIÇÃO (E) x PROBABILIDADE (P) = 23,0 Moderado

DEPOIS DO INVESTIMENTO		
MATRIZ CONSEQUÊNCIAS (C)	Valor: 16,0	Comentário: Consequências em caso de explosão num dos tanques
Danos às pessoas <input checked="" type="checkbox"/>		
Uma fatalidade		
Danos materiais e perda de resultados. Custos de reparação ambiental (€) <input checked="" type="checkbox"/>		
Danos no valor de 10M€ - 100M€		
Ambiente <input type="checkbox"/>		
N/A		
Nível de divulgação; reputação <input checked="" type="checkbox"/>		
Difusão em meios a nível nacional		

MATRIZ EXPOSIÇÃO (E)		Valor: 1,2	Comentário: Frequência de ocorrência de fontes de ignição não previstas nas proximidades dos tanques
Muito rara	Frequência: 10 ⁻³ /ano	Não se espera que ocorra	0,3 <input type="checkbox"/>
Rara	Frequência: 10 ⁻² /ano	É possível que ocorra	0,6 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	Frequência: 10 ⁻¹ /ano	Espera-se que ocorra pelo menos uma vez	1,2 <input checked="" type="checkbox"/>
Ocasional	Frequência: 10 ⁰ /ano	Ocorre com frequência anual	2,5 <input type="checkbox"/>
Frequente	Frequência: 10 ¹ /ano	Algumas vezes por ano	5 <input type="checkbox"/>
Muito frequente	Frequência: 10 ² /ano	Mais de uma vez por mês	10 <input type="checkbox"/>

MATRIZ PROBABILIDADE (P)		Valor: 0,6	Comentário: Em caso de explosão, probabilidade de cada uma das consequências com a implementação do projeto		
Das consequências:		Pessoas	Materiais / Custos	Ambiente	Divulg./Reputaç.
Praticamente impossível	10 ⁻⁵	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>	0,3 <input type="checkbox"/>
Altamente improvável	10 ⁻⁴	0,6 <input checked="" type="checkbox"/>	0,6 <input checked="" type="checkbox"/>	0,6 <input type="checkbox"/>	0,6 <input checked="" type="checkbox"/>
Remotamente possível	10 ⁻³	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>	1,2 <input type="checkbox"/>
Pouco habitual	10 ⁻²	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>	2,5 <input type="checkbox"/>
Possível	10 ⁻¹	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>
Quase certo	10 ⁰	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>

RISCO (R) = CONSEQUÊNCIA (C) x EXPOSIÇÃO (E) x PROBABILIDADE (P) = 11,5 Menor

Se Risco Moderado (14 < R <= 35), ver na memória descritiva do API a estimativa qualitativa do benefício económico (estimativa de poupanças e custos evitados)

Se Risco Alto (R > 35), descrever as medidas de prevenção e/ou de mitigação implementadas
N/A
Risco obtido após a implementação destas medidas: N/A

CONCLUSÃO DA AVALIAÇÃO DO RISCO		
RESUMO	Risco antes do Investimento: 23,0	Risco depois do Investimento: 11,5
A implementação deste projeto pressupõe uma diminuição da probabilidade de ocorrência de uma explosão com consequências muito sérias, implicando a diminuição do risco associado de Moderado para Menor.		

