

## Metodologias Utilizadas para o Inventário de Emissões Atmosféricas para Incêndios em Petróleo e seus Derivados

Dias J\* e Zanotti E§

*\*Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), Brasil; §ESTÁCIO, Carapicuíba (SP), Brasil.*

**Resumo.** O Brasil aderiu ao Programa de Produção e Consumo Sustentáveis - PPCS das Nações Unidas em 2007, e realizou adequações legais e técnicas, através do Ministério do Meio Ambiente e seus órgãos ambientais. Foram definidas as emissões veiculares em relatórios para o inventário de emissões atmosféricas e de qualidade do ar. Foram criados laboratórios de pesquisa para os fatores de emissões para fontes veiculares. No entanto, para as emissões atmosféricas de poluentes originados em incêndios, e principalmente, no caso deste trabalho, os incêndios com petróleo Grau API 40° e óleo diesel, ainda possuem poucos parâmetros de referência e metodologias, para estes e demais produtos. As concentrações emitidas no local, durante os eventos de incêndio são elevadas, e inclusive, as populações das circunvizinhanças atingidas por estes poluentes podem sofrer efeitos à saúde, senso ainda que as plumas de poluentes podem atingir grandes distâncias levadas pelas correntes de ar.

**Palavras-chave:** *fatores de emissão, queima de óleos combustíveis, emissões de incêndios, impactos ambientais, emissões atmosféricas, sustentabilidade.*

**Introdução.** As emissões atmosféricas dos gases do efeito estufa são originadas da queima de combustíveis fósseis e biomassa, dentre outras fontes que passaram a ser inventariadas para um diagnóstico de causas e os controles necessários para a sua redução (4,5,16). Foram estabelecidos cálculos de emissões para fontes fixas e móveis, através de protocolos elaborados pela Agência de Proteção Ambiental nos Estados Unidos e a Agência Ambiental na Inglaterra, a partir das quais, o Brasil desenvolveu as suas diretrizes para o cálculo de emissões. O Ministério do Meio Ambiente estabeleceu legislação pertinente para definição dos poluentes atmosféricos, através do CONAMA, assim como, em São Paulo, a legislação estadual estabeleceu e revisou seus parâmetros para poluentes atmosféricos, com aplicação através da Companhia de Tecnologia do Estado de São Paulo - CETESB. Grande parte da legislação está dedicada aos cálculos de emissão para fontes móveis veiculares (automóveis, caminhões e motocicletas), e fontes fixas estacionárias (chaminés), porém, o cálculo de emissões atmosféricas para incêndios, e no caso deste texto, incêndios com derivados de petróleo, há poucos trabalhos realizados.

O cálculo e documentação de emissões atmosféricas tiveram ampla aplicação nos Estados Unidos, a partir da emissão da Lei do Ar Limpo de 1990, a qual é conduzida, através do escritório de Planejamento da Qualidade do Ar e de Normatização da EPA – Environ Protection Agency, com objetivo de apoiar as diversas ações de controle de emissões relacionadas.

O inventário de emissões atmosféricas é um conjunto de dados obtidos a partir de fontes de poluição, especificadas numa dada área geográfica e num dado período de tempo (4,5). Em 2013, no Estado de São Paulo, estima-se que foram emitidas 423 mil toneladas de CO, 72 mil toneladas de NMHC, 192 mil toneladas de NOx, 5,4 mil toneladas de MP, 15 mil toneladas de SO2 e 1,6 mil toneladas de aldeídos, todos poluentes tóxicos, (4).

A estimativa de emissões atmosféricas pode ser realizada, primeiro, pela aplicação de metodologias de medição direta nas fontes, segundo, pela análise de dados disponíveis, e terceiro, pelo balanço de massa. Medição direta das fontes de emissão para incêndios, foi realizado no campo do Kuwait, quando da ocorrência da Guerra do Golfo por (2), com medições aéreas e terrestres foram realizadas. Para incêndios em óleo, contido em barreiras, onde havia um volume significativo de 25.000 kg e 42.000 kg (7,8,13) realizaram medições de emissões atmosféricas. Algumas simulações em ambiente controlado em laboratório foram realizadas por (9) utilizando uma abordagem de câmara de fluxo, onde pequenas quantidades de material são queimadas, fazendo-se medições detalhadas da massa de material de queima, das taxas de fluxo de ar, do ar de combustão e de diluição, das temperaturas relevantes, e das concentrações dos poluentes de interesse. No segundo caso, de análise dos dados disponíveis, (1) utilizou o cálculo a partir dos volumes dos produtos envolvidos no incêndio e dos fatores de emissão obtidos. No terceiro caso, para o uso do balanço de massa, (14) utilizou técnicas de modelagens padrão, aplicando o balanço de materiais para estimar as emissões atmosféricas, principalmente, para os processos onde o equipamento está aberto para a atmosfera. Neste caso, as medições de volume devem ser precisas, pois toda a massa da matéria prima envolvida no início do balanço deve ser a mesma massa dos produtos gerados, segundo a Lei de Conservação de Massas de Antoine Lavoisier.

Os poços de petróleo que queimaram no Kuwait produziram grandes quantidades de poluentes atmosféricos, tais como: o dióxido de enxofre (SO2), monóxido de carbono (CO), sulfureto de hidrogênio (H2S), o dióxido de carbono (CO2), e os óxidos de nitrogênio (NO3), bem como partículas que contêm hidrocarbonetos e metais, todos os quais têm o potencial de afetar a saúde humana e o meio ambiente, (2).

Para uma melhor caracterização das emissões decorrentes de incêndio em líquidos inflamáveis (3) extraíram amostras do ambiente, para as emissões, a partir da queima controlada de 500 galões de petróleo bruto e óleos combustíveis, em grandes tanques abertos. Um galão é equivalente a 3,78 litros, totalizando 1.890 litros. A partir deste experimento foram identificadas taxas de emissões de vários compostos químicos e elaborada a Tabela 1. A maior parte do carbono gerado em incêndios de hidrocarbonetos é emitida como: CO2 (92%), CO (3%) e C (5%). Menores quantidades decompostos orgânicos voláteis não queimados (<1%), aldeídos e cetonas (<1%), NOx e SOx são também emitidos. Não foram detectados metais, (1). A Tabela 1 indica os fatores de emissão para queima controlada de óleo diesel.

Tabela 1 - Fatores de emissão (g/kg) provenientes da queima de diesel vermelho (3).

<b>NOx como NO2</b>	<b>PM10</b>	<b>CO</b>	<b>SO2</b>	<b>Benzeno (como VOC)</b>
2,4	0,22	0,61	2,22	no

O MMA (9,10) listou os principais poluentes atmosféricos e os seus efeitos à saúde, como os aldeídos (RCHO) que podem causar desde irritação das mucosas, crises asmáticas até a morte. O SO<sub>2</sub> pode causar problemas respiratórios diversos. O NO<sub>2</sub>, além dos problemas respiratórios pode causar alergias. Os materiais particulados (MP<sub>10</sub>; MP<sub>2,5</sub>) podem causar inflamação nos pulmões, câncer e até a morte. O CO pode causar fadiga e dor no peito. O ozônio (O<sub>3</sub>), um poluente secundário, pode causar asma, deficiência respiratória até doenças pulmonares. Deve estar claro que estes efeitos estão associados a uma combinação das concentrações no ambiente, tempo de exposição, atividade física e as condições de saúde de cada um.

No caso de um incêndio, a combustão não acontece de forma controlada e nas reações de oxidação, existe uma porcentagem que não reage completamente gerando poluentes de combustão incompleta, inclusive. Neste caso, o que muda são as proporções estequiométricas resultantes, quando comparada com as emissões dos motores de combustão. Para incêndio em hidrocarbonetos (8) relaciona alguns poluentes, também encontrados na combustão de motores, tais como CO<sub>2</sub>, CO, HCN, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, HF, HBr, SO<sub>2</sub>, Isocianatos, Fenol e Estireno, dentre os quase 50 compostos amostrados.

A (17) estabeleceu um guia para programas nacionais de consumo e produção sustentável, o qual o Brasil adotou algumas diretrizes, aderindo ao programa que tinha como objetivo alinhar algumas diretrizes já existentes com as propostas no guia, deste modo, e atuando através dos órgãos ambientais, nacional e estaduais, estabeleceu diretrizes para o inventário de emissões atmosféricas. O ministério do Meio Ambiente realizou seu primeiro inventário nacional em 2011, e posteriormente, a CETESB, do estado de São Paulo, implantou o inventário de emissões atmosféricas, no ano seguinte. A sustentabilidade busca a preservação de recursos para gerações futuras, através de ações que possam tornar os processos produtivos sustentáveis (17, 18). Neste sentido, o controle em processos produtivos com objetivo de prevenir, evitar ou reduzir os efeitos de eventos acidentais são medidas que contribuem com a preservação das condições ambientais atmosféricas locais. Para isto de forma a prevenir os efeitos degradantes do meio ambiente, além de agravar condições de saúde da população local e circunvizinha, a estimativa de emissões atmosféricas, através de um cálculo rápido, pode contribuir para a melhoria das instalações de armazenagem, tornando-as sustentáveis operacionalmente.

Para o cálculo das emissões atmosféricas veiculares (E), a CETESB na Eq. 1, abaixo, calcula a emissão, com o produto do fator de emissão (Fe), intensidade de uso (Iu) e a frota circulante (Fr), onde Iu e Fr, procuram representar o volume de combustível consumido no período, ao passo que o Fe, representa a emissão medida, levando em conta as diferentes taxas de combustão por tipo de veículo e ano, para que a emissão seja o mais precisa possível, no entanto, são estimativas, tendo em vista, não se poder medir a emissão individualmente de cada veículo com exatidão (5).

$$E = Fe \times Iu \times Fr$$

(1)

Onde:

E = Massa de poluente emitida no período considerado (g/ano);

Fe = Fator de Emissão, depende do tipo de veículo, do poluente e combustível utilizado (g/km);  
Iu = Intensidade de uso ou quilometragem média anual percorrida pelo veículo (km/ano);  
Fr = Frota circulante, por tipo de veículo e por ano (número de veículos).

Os incêndios em tanques de petróleo e seus derivados são eventos acidentais não desejados e inesperados que quando ocorrem contribuem com uma grande carga de poluente atmosféricos que são dispersos localmente, e também, transferidos por correntes de ar para outras vizinhanças. Nestas situações, muitas vezes causam efeitos agudos, durante o incêndio que agravam as condições de saúde da população local, congestionando os hospitais. Deste modo, uma metodologia rápida que possa viabilizar resultados de inventários de emissões locais e nas circunvizinhanças, propicia uma grande ferramenta, a ser utilizada nestes eventos emergenciais de forma preventiva, no dimensionamento de equipes de resposta a emergência.

**Método.** A metodologia utilizada neste trabalho está relacionada, à revisão bibliográfica e metodológica, para a identificação de cálculos de emissões em incêndios com petróleo e seus derivados. Os cálculos de emissões atmosféricas foram realizados para os volumes de combustíveis de pequenos, médios e grandes para tanques, padrão API. Os produtos inflamáveis utilizados foram petróleo bruto e óleo diesel. Com os resultados foi realizada uma comparação entre os volumes de emissões de fontes de incêndio com as emissões atmosféricas veiculares anuais no Estado de São Paulo em 2013 (4, 5), e nacional, referente ao ano de 2010, (9, 10) dos poluentes atmosféricos comuns para estas emissões.

Foram escolhidos tanques de 5.404 m<sup>3</sup>, 10.764 m<sup>3</sup>, 26.687 m<sup>3</sup> e 120.092 m<sup>3</sup>. Foi estimado um volume operacional de 70% do volume de projeto dos quais foram obtidos respectivamente, 3.872,8 m<sup>3</sup>, 7.534,8 m<sup>3</sup>, 18.680,9 m<sup>3</sup> e 84.064,4 m<sup>3</sup>. As densidades são de 825 kg/m<sup>3</sup> para petróleo bruto e de 820 kg/m<sup>3</sup> para o óleo diesel. Os fatores de emissão utilizados para o petróleo cru são: do monóxido de carbono, 30 g/kg, e material particulado, 70 g/kg, (9). Os fatores de emissão para os poluentes do óleo diesel são: 0,6 g/kg de monóxido de carbono, 0,22 g/kg do material particulado, 2,4 g/kg do dióxido de nitrogênio, e 2,22 g/kg do dióxido de enxofre, (1).

Para o cálculo das emissões atmosféricas para incêndios em petróleo e seus derivados, na Ed. 2. o princípio é o mesmo, apresentado na Eq. 1. Onde as emissões atmosféricas são obtidas a partir da multiplicação do volume (m<sup>3</sup>) do combustível pela densidade (kg/m<sup>3</sup>) do combustível envolvido no evento, e multiplicado pelo fator de emissão (g/kg) dos poluentes gerados no combustível que estiver no incêndio.

Assim,

$$E_i = C_i \times d_i \times F_{ep} \quad (2)$$

Onde:

E<sub>i</sub> = massa de poluente emitida no evento considerado para o combustível “i” (g/evento);

C<sub>i</sub> = volume do combustível envolvido no evento (m<sup>3</sup>);

$d_i$  = densidade específica do combustível “i” ( $\text{kg/m}^3$ );

Fep = fator de emissão que depende do tipo de poluente e combustível envolvido.

**Resultados.** Os resultados para os poluentes do óleo Diesel, com as emissões atmosféricas do menor e do maior tanque, as quais foram de 1.892 kg e 42.049 kg para o monóxido de carbono; de 682 kg e 15.165 kg para o material particulado; de 7.445 kg e 165.439 kg para o dióxido de nitrogênio; e de 6.886 kg e 153.031 kg para o dióxido enxofre, respectivamente. Para os poluentes do petróleo bruto, as emissões atmosféricas do menor e do maior tanque foram de 93.624 kg e 2.080.594 kg para monóxido de carbono; e de 530.538 kg e 11.790.032 kg para material particulado, respectivamente. Para o petróleo bruto as emissões de dióxido de carbono do menor e do maior tanque foram 9.761.894 kg e 216.936.591 kg. E para o óleo Diesel, as emissões atmosféricas de dióxido de carbono do menor e do maior tanque foram 12.556 kg e 279.040 kg, respectivamente. Os valores da emissão atmosférica para o poluente dióxido de carbono foram obtidos do balanço obtido em laboratório, (1), onde 92%, para o dióxido de carbono, 3% para o monóxido de carbono e 5% para o material particulado.

**Conclusões.** Devido a limitação de informações identificadas na pesquisa realizada, sobre fatores de emissão, encontrou-se, somente, para alguns poluentes do petróleo bruto, como o (CO) e o (MP) e para o óleo diesel (CO), (MP), ( $\text{NO}_2$ ), e (SO), o que nos levou a um inventário potencial limitado. Ao analisar o relatório de emissões veiculares do Estado de São Paulo (4), identificamos a emissão de 428 mil toneladas de monóxido de carbono (CO), o equivalente a 428.000.000 kg de CO por ano. Para 1 (um) dia desta emissão veicular no estado de São Paulo as emissões de (CO) equivalem a 1.158.904 kg. Este poluente por exemplo, é um dos quais existem dados de comparação disponíveis neste trabalho, e que indica, no caso da queima do volume de combustível do maior tanque de armazenamento, a emissão de 2.080.594 kg de (CO), e para o menor tanque, o equivalente a 93.624 kg de (CO), ambos, para um evento de incêndio, em que todo o volume queimasse até o fim, sem controle. Sendo que a quantidade de tanques envolvidos pode ser maior do que um, o que elevaria a quantidade de emissão de poluentes para atmosfera. É importante lembrar que esta comparação só tem como objetivo analisar as concentrações locais envolvidas, sendo que para a poluição atmosférica por emissões veiculares, o valor diário, refere-se a uma dispersão distribuída ao longo da extensão do estado de São Paulo, principalmente, os grandes centros. E no caso do evento de incêndio, toda concentração ocorre no local e na circunvizinhança, inclusive, do evento de incêndio, conforme as direções do vento e umidade relativa, expondo estas populações, a maiores concentrações de poluentes num curto espaço de tempo. Lembrando que os poluentes atmosféricos podem ser carregados por longas distâncias pelas correntes de ar, podendo atingir outras localidades.

A outra conclusão é que os poluentes emitidos pelos veículos são similares aos emitidos em incêndios. Os efeitos à saúde apresentados de forma resumida, mostram um quadro que pode se apresentar de forma mais agravada, durante a exposição a concentrações tão elevadas, como apresentadas neste trabalho para cada evento de incêndio. Estas informações nos levam a uma reflexão para a revisão dos recursos disponíveis nos municípios, por parte dos hospitais e centros

de atendimentos para doenças respiratórias, o que podem apresentar um aumento potencial, na ocasião dos eventos de incêndios.

Por outro lado, também, nos leva a refletir sobre o tempo de resposta das equipes de combate a incêndio que devem realizar o controle de emergências para os eventos de incêndio, o que está diretamente relacionado à disponibilidade e qualificação dos recursos humanos e materiais, de prevenção e combate a incêndio, num tempo eficaz para a contenção e extinção do incêndio, para a redução da exposição da população local. Estes controles podem ser dimensionados e fiscalizados, diretamente, na ocasião da solicitação ou renovação das licenças de operação e de auto de vistoria do corpo de bombeiros, constituindo instalações sustentáveis com relação aos seus controles emergenciais. Para trabalhos futuros, pode-se, ainda, indicar a necessidade do desenvolvimento de metodologias e pesquisas para determinação de fatores de emissão para todos os poluentes identificados durante um incêndio, e a necessidade de um monitoramento contínuo, durante o evento de incêndio, para fundamentar requisitos legais de previsão de controles mais eficazes, para prevenção e combate de incêndios em processos de armazenagem, transferência, transporte e manipulação de petróleo e seus derivados, assegurando a saúde ambiental e da população que habita próximo a estes processos industriais petroquímicos, contribuindo assim para os programas de sustentabilidade.

#### **Referência Bibliográfica.**

- (1) QMAU (National Air Quality Modelling & Assessment Unit). Review of emission factors for incident fires. England :Environment Agency, 2009.
- (2) Husain, Tahir. Atmospheric Environment - Kuwaiti oil fires, source estimates and plume characterization. Volume 28, Issue 13, July 1994, Pages 2149–2158. ELSEVIER : Saudi Arabia, 2004.
- (3) Booher, L.E. and B. Janke. Air Emissions from Petroleum Hydrocarbon Fires During Controlled Burning. American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 58, No. 5, pp. 359-365, 1997.
- (4) CETESB. Emissões Veiculares no Estado de São Paulo 2013. São Paulo : CETESB, 2014.
- (5) CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2013. São Paulo : CETESB, 2014
- (6) Corrêa, Oton Luiz Silva. Petróleo – Noções sobre Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia. 1. ed. Rio de Janeiro : INTERCIÊNCIA, 2012
- (7) Fingas, Merv F. The Basics of Oil Spill Cleanup. Washington : LEWIS PUBLISHERS, 2001.
- (8) Fingas, Merv F. Emissions from Mesoscale in situ oil fires: the mobile 1991 experiments. Spill Science & Technology Bulletin. Vol. 3, Nº 3, pp. 123-137. Pergamon : London, 1997.
- (9) Lemieux, Paul M. et all. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. Washington : ELSEVIER, 2003. RAND, Salvatore J. The Significance of Tests of Petroleum Products: A Report. Washington : ASTM, 2003.



- (10) MMA. Plano de Ação para Produção e Consumo Sustentáveis – PPCS. Brasília : MMA, 2011.
- (11) NFPA. Manual de Protección Contra Incendios. España : MAPFRE, 2001.
- (12) Ross, John L. et all. Particle and Gas Emissions from an In Situ Burn of Crude Oil on the Ocean. Washington : University of Washington, 2012.
- (13) Salvendy, Gavriel. Industrial Engineers – Technology and Operations Management. Washington : Institute of Industrial Engineers, 2001.
- (14) Stroup, D., at all. Fire Dynamics Tools (FDTs ) Quantitative Fire Hazard Analysis Methods for the U.S. Nuclear Regulatory Commission Fire Protection Inspection Program – Supplement1. Washington : USRNC, 2013.
- (15) Tietenberg, Tom; Lewis, Lynne. Environmental & Natural Resources Economis. New York : PEARSON, 2012.
- (16) UNEP. Planning for Change – Guidelines for National Programmes on Sustainable Consumption and Production. United Kingdom : UNEP, 2008.
- (17) Young, Lincoln & Hamshire, Jonathon. Promoting Practical Sustainability. Canberra (Austrália): Australian Agency for International Development (AusAID) (2000 and reprints).