

METODOLOGIA TOP-DOWN PARA MENSURAR A REDUÇÃO DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NA TROCA DO COMBUSTÍVEL DE QUEIMA EM UMA REFINARIA SITUADA NO PIM

TOP-DOWN METHODOLOGY TO MEASURE THE REDUCTION OF GREENHOUSE GASES EMISSIONS IN BURNING FUEL EXCHANGE IN A REFINERY LOCATED IN PIM

Data de aceite: 28/12/2022 | Data de submissão: 20/12/2022

SAMPAIO FILHO, Juscelino de Matos, Eng.

UFAM, Manaus, Brasil, E-mail: juscelinomsf@gmail.com

RESUMO:

Este trabalho objetiva aplicar um método para quantificar as emissões de CO₂ em equipamentos nas unidades de uma empresa do ramo petrolífero com uma unidade de operacional instalada no Polo industrial de Manaus (PIM) com base na metodologia *Top-Down*, proposta pelo Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas (IPCC), sendo reconhecida internacionalmente e recomendada pela ONU (Organizações das Nações Unidas). O presente trabalho inclui a descrição das etapas de aplicação da técnica escolhida, possibilitando quantificar as emissões de CO₂ nos equipamentos quando utilizavam óleo combustível como combustível de queima, e após a conversão para gás combustível. O foco principal do artigo é abordar e aplicar a metodologia *Top-Down* nas informações de consumo obtidas no banco de dados do sistema de monitoramento existente, quantificando as emissões de CO₂, e possibilitando comparar as emissões antes e após a conversão dos equipamentos.

PALAVRAS-CHAVE:

Refinaria. Gases de Efeito Estufa. *Top-Down*.

ABSTRACT:

This study aimed to apply a method for quantifying CO₂ emissions in equipment in the units of a oil sector company with an operating unit installed in the Industrial Pole of Manaus (PIM) based on top-down methodology proposed by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), it is internationally recognized and recommended by the UN (United Nations). This study describes the steps for the application of the technical chosen, allowing quantify CO₂ emissions in the equipment when used fuel oil in burning, and after conversion to gas fuel. The main focus of the article is to approach and apply the top-down methodology in consumption information obtained in the existing monitoring system database, quantifying CO₂ emissions, and allowing compare the emissions before and after equipment conversion.

KEYWORDS:

Refinery. Greenhouse Gases. Top-Down.

1. INTRODUÇÃO

A influência humana no sistema climático é clara, e as emissões de gases de efeito estufa (GEE) são as maiores da história. Resultados mostrados no relatório do Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas (IPCC) confirmam que as causas do aquecimento global são atribuídas, em grande parte, pelas atividades humanas, principalmente, quando ocorre emissão de CO₂. Emissões geradas a partir da queima de combustíveis fósseis e processos industriais representam cerca de 78% do total da emissão de GEE entre 1970 e 2010 (IPCC, 2014).

Cerca de metade de todas as emissões de CO₂ antropogênicas acumuladas desde 1750 até 2011 ocorreram nos últimos 40 anos. Aproximadamente 40% dessas emissões antropogênicas permaneceram na atmosfera desde 1750, e continuaram a aumentar entre 1970 e 2010, com crescimentos bastante acentuados entre 2000 e 2010. Em 2010 35% das emissões de GEE foram provenientes do setor energético e 21% pelas indústrias.

Este trabalho tem como objetivo aplicar da metodologia *top-down* para quantificar as emissões de GEE em algumas unidades de processo de uma empresa multinacional do ramo petrolífero, e assim mensurar a redução da emissão desses gases após substituição do combustível da queima. A técnica utilizada para este estudo, a metodologia *top-down*, é reconhecida internacionalmente e recomendada pela ONU (Organizações das Nações Unidas).

A unidade operacional de refino de petróleo está localizada no Polo Industrial de Manaus (PIM), e na parada geral de manutenção que ocorreu em 2010, alguns equipamentos passaram por melhorias, substituindo o combustível da queima, que até então era o óleo combustível, pelo gás natural, com a opção de também usar ambos, com a tecnologia de bicombustível.

No setor de processo de refino, seis dos sete fornos existentes utilizavam óleo combustível para queima, e no setor de utilidades, as três caldeiras geradoras de vapor utilizavam também o óleo combustível na queima. Dos seis fornos, quatro foram completamente convertidos para gás combustível, com opção de usar óleo combustível, e as três caldeiras também foram completamente convertidas para o gás combustível, também com a opção de usar o óleo combustível.

2. SISTEMA DE MONITORAMENTO E CONTROLE DE IMPACTOS

O aumento da concentração de alguns gases na atmosfera tem sido responsável por diversas alterações no clima do planeta (IPCC, 2007). De acordo com Baird (2002), a presença destes gases e a retenção de calor provocada por eles são importantes para manter a temperatura na terra, e assim, para manutenção da vida, pois sem a presença destes gases a temperatura na terra seria muito baixa. Entretanto o aumento da atividade industrial tem provocado o aumento da concentração desses gases, aumentando assim o potencial de retenção de calor.

2.1. Gases de Efeito Estufa

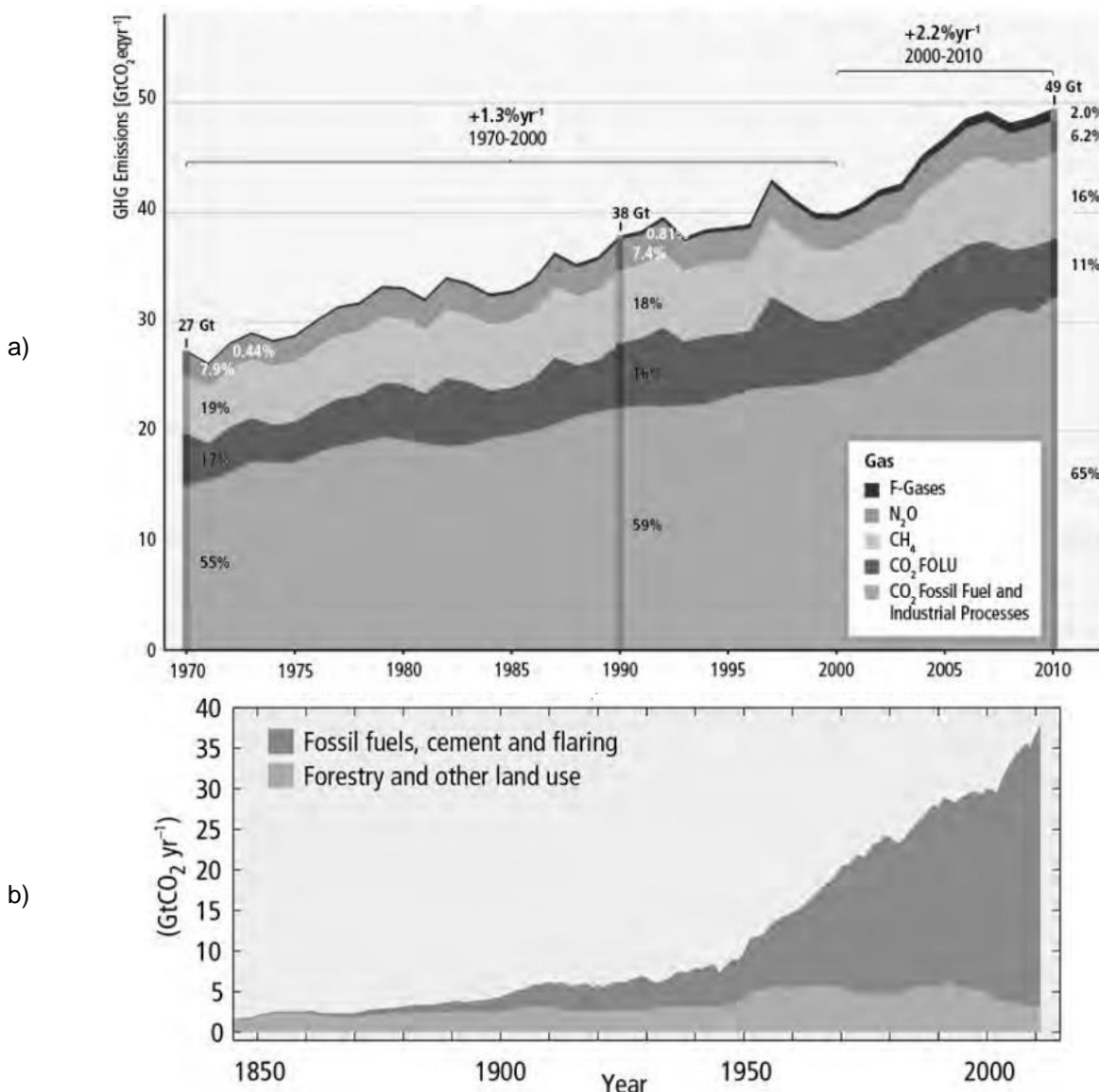
Os principais gases contribuintes do efeito estufa são: gás carbônico (CO₂), vapor de água, metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e alguns fluoretos. O controle das emissões de CO₂ deve ser prioridade, considerando a relevância ao impacto ambiental. A capacidade de retenção de calor do CO₂ é o referencial de comparação entre os

demais GEE, por isso é comum que o somatório das emissões seja expresso em massa de CO₂ equivalente.

O CO₂, o vapor de água e o CH₄ são os três maiores contribuintes ao efeito estufa, ressaltando que, por mais que o vapor de água tenha menor potencial de aquecimento, a quantidade dele, quando muito elevada, faz dele o principal contribuinte. Segundo Pinotti (2007), a contribuição do vapor de água é um efeito indireto do próprio aquecimento, não sendo possível controlar a emissão do vapor de água, porém, controlando os demais gases seria possível diminuir a temperatura da terra, e conseqüentemente minimizar a evaporação da água.

Entre os anos de 2000 e 2010 as emissões de CO₂ aumentaram consideravelmente, e a combustão de combustíveis fósseis e os processos industriais representam cerca de 78% desse aumento, mostrando que a influência humana no clima tem aumentado (IPCC, 2014). A Figura 1a mostra esse aumento das emissões desde o ano de 1970 até o ano 2010 e a 1b de 1850 a 2000.

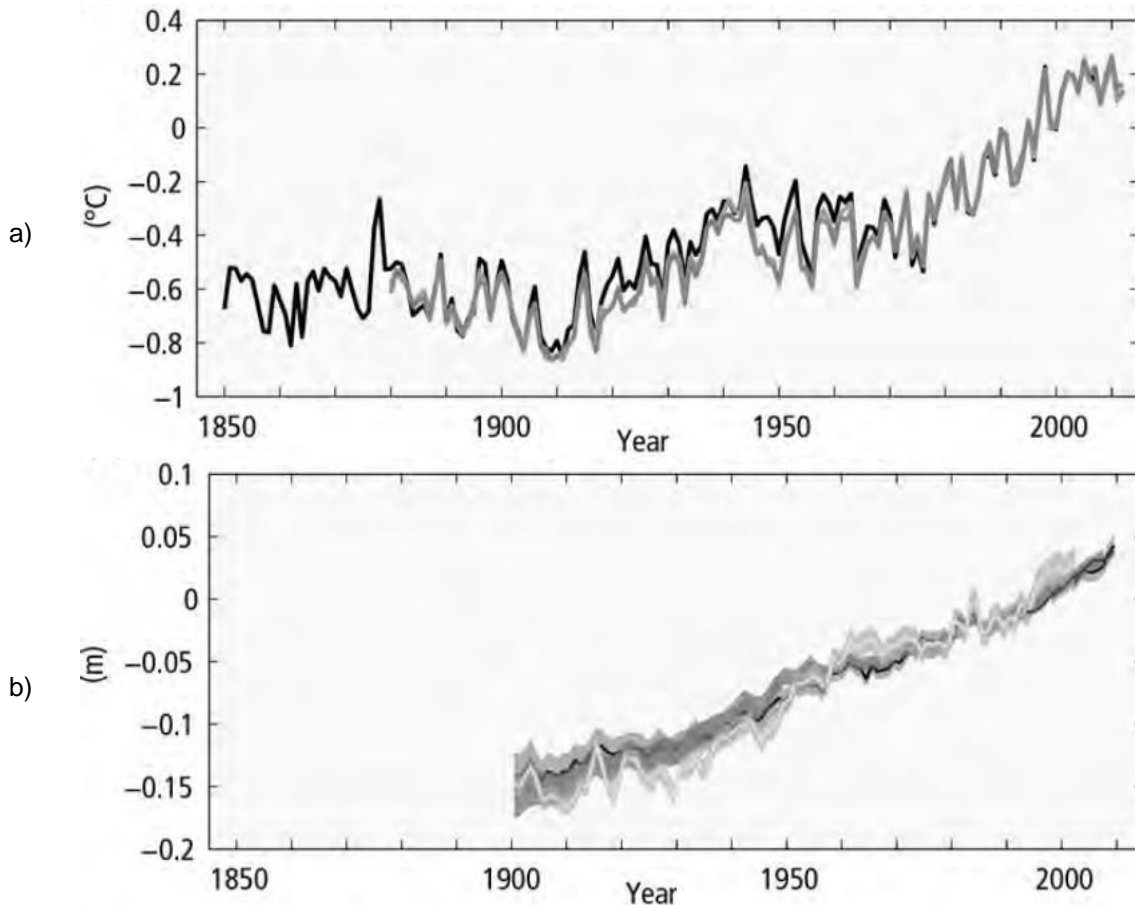
Figura 1: Total de emissões: a) de cada GEE de 1970 a 2010; b) de GEE de 1850 a 2000.



Fonte: IPCC (2014).

A influência humana no sistema climático é clara, as emissões de GEE mais recentes são as maiores de toda a história, sendo que essas alterações climáticas vêm afetando a todos, assim como o meio ambiente. A Figura 2 mostra os registros de 1850 a 2000, observando alterações significativas de temperaturas na natureza, na atmosfera e nos oceanos. A Figura 2a apresenta o aquecimento das temperaturas da terra e do oceano, interferindo diretamente na quantidade de neve, na redução de gelo e no aumento do nível do mar, mostrado na Figura 1b.

Figura 2: Registro de alterações de 1850 a 2000: a) das temperaturas da terra e do oceano; b) do nível do mar.



Fonte: IPCC (2014).

Após a era industrial, a captação de CO₂ pelos oceanos resultou em sua acidificação e a redução de seu pH. Nos últimos 20 anos, as camadas de gelo da Antártica e Groelândia vêm perdendo massa, de modo que as geleiras em todo o mundo continuam a diminuir (IPCC, 2014).

2.2. Petróleo e seus Derivados

A American Society for Testing and Materials (ASTM) define o petróleo como “uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos” (ATSM, 2011).

O petróleo, na forma natural que é encontrada, não pode ser aproveitado para outros fins que não seja o de fornecimento de energia via combustão, mas sua composição baseada em hidrocarbonetos heterogêneos permite que sejam

produzidos derivados, como combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos, que são de importância para usos industriais especializados e sofisticados.

As características do petróleo variam de acordo com a sua região, assim, tanto a composição química como a sua aparência podem apresentar variação em decorrência de especificidades locais. No entanto, a composição elementar do petróleo possui pouca variação, como pode ser visto na Tabela 1. Ou seja, é constituído por séries homólogas de hidrocarbonetos, que são substâncias feitas de carbono e hidrogênio, com tamanhos que variam de um átomo de carbono, até sessenta ou mais.

Tabela 1: Composição elementar média do petróleo.

Elemento	Teor em massa %
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	10,0 a 14,0
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V etc)	< 0,3

Fonte: Speight (1991).

O processo de refino do petróleo se inicia com a separação física das frações básicas através do processo de destilação, de acordo com as faixas de temperatura de ebulição. Os derivados do petróleo são divididos em duas classes principais: energéticos e não energéticos. A emissão de gases poluentes pelos derivados de petróleo é minimizada por meio da especificação destas características: pressão de vapor Reid, teor de enxofre, ponto final de ebulição, densidade máxima, resíduo de carbono e teor de aromáticos.

2.3. Refinaria de Petróleo

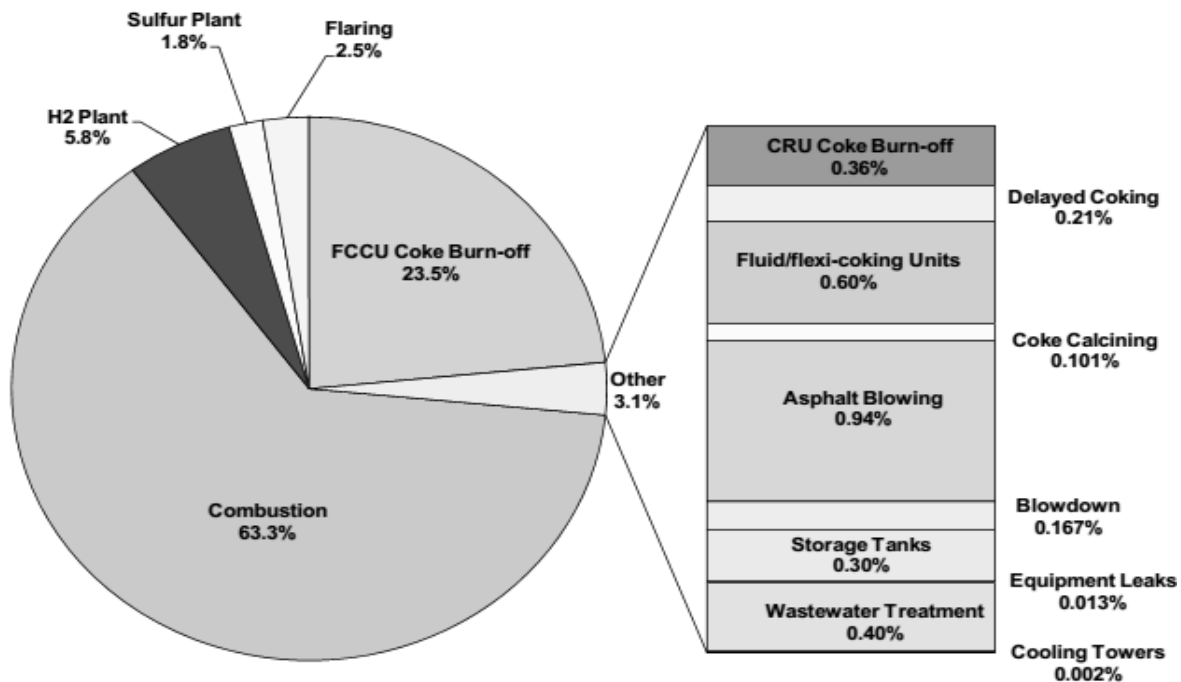
Para o pleno aproveitamento do potencial, de utilização, do petróleo é preciso um planejamento criterioso das operações industriais para o fracionamento das moléculas de interesse, ou para transformar moléculas de baixo valor em outras de maior valor, sendo mais rentável.

A refinaria de petróleo não é uma unidade independente, pois está inserida num contexto industrial que direciona suas decisões operacionais. A classificação da refinaria de petróleo ocorre em três grupos, de acordo com o seu objetivo: a) produção de combustíveis; b) produção de óleos básicos lubrificantes e parafinas; e c) produção de matérias-primas para indústrias petroquímicas.

As Refinarias de petróleo produzem gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, diesel, lubrificantes, asfalto, dentre outros produtos derivados por meio da destilação atmosférica, destilação a vácuo, craqueamento, entre outros processos químicos.

Na Figura 3 pode-se observar as emissões de GEE por processo nas refinarias. Os GEE primários emitidos pelas refinarias de petróleo são dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). A refinaria é uma fonte significativa de GEE por conta de que quase toda energia consumida é de combustível fóssil.

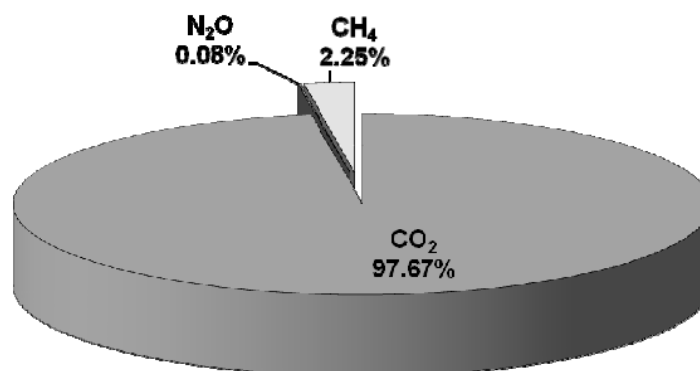
Figura 3: Emissões de GEE por processo em refinarias.



Fonte: EPA (2010).

O CO₂ é o GEE predominante emitido por refinarias de petróleo, contabilizado em quase 98% de todos os gases emitidos, depois dele e em menor quantidade vem o metano com aproximadamente 2,25%, conforme apresentado na Figura 4. Vale salientar que esses valores dependem dos processos e das características das refinarias.

Figura 4: Emissões de GEE em refinarias.



Fonte: EPA (2010).

As fontes de combustão estacionária são as maiores fontes de emissões de GEE, que podem ser: fornos, caldeiras, turbinas a combustão e equipamentos semelhantes. Os fornos estão presentes em praticamente todos os tipos de refinarias, pois fazem parte dos processos básicos de destilação atmosférica e a vácuo. Parte das refinarias produzem seu próprio vapor (caldeiras) e sua própria energia elétrica (cogeração), ao invés de comprar, consumindo assim mais combustível em queimas nesses processos. Em uma refinaria a maior fonte de emissão de GEE pode ser considerada a caldeira para geração de vapor.

2.4. Impactos Ambientais do Refino e Emissões Atmosféricas

Os contaminantes gerados no processo de refino do petróleo basicamente incluem compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos de nitrogênio (NOX), óxidos de enxofre (SOX), monóxido de carbono (CO), sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de carbono (CO₂), materiais particulados, amônia (NH₃), borras, metais e outros numerosos compostos orgânicos tóxicos como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Também podem ser liberados hidrocarbonetos menos tóxicos, como o metano e outros gases combustíveis leves.

Os outros contaminantes são subprodutos ou perdas no processo, armazenamento e transporte dos produtos finais. Os contaminantes podem estar nos efluentes gasosos, líquidos ou sólidos, mesmo depois de realizar tratamentos específicos. As emissões gasosas são mais difíceis de capturar e tratar que as de efluentes líquidos e sólidos, e mesmo com tratamento, as emissões gasosas são a maior fonte de lançamento de contaminantes no ambiente.

A leis ambientais referentes aos impactos nos meios físicos regulamentam as emissões relacionadas as refinarias de petróleo, exigindo instalação de sistemas para um rígido controle do lançamento de substâncias perigosas no ambiente. Segundo Gary e Glenn (1975), os custos adicionais relativos ao controle ambiental variam de 15% a 20% do investimento total de uma refinaria nova.

Nas refinarias, geralmente, a produção dessas emissões de gases possui as seguintes origens: a) oriundas da queima de combustíveis nas caldeiras e fornos; b) específicas e associadas à tecnologia utilizada em determinado processo, por exemplo, a queima de coque ocorrida no regenerador do FCC; c) resultantes da queima de efluentes direcionados para as tochas; e d) as denominadas de fugitivas.

Os processos de refino (físicos e químicos) precisam de muita energia, como consequência, mais de 60% das emissões atmosféricas de uma unidade de refino estão associadas à produção de energia (LORA, 2000). Assim, os geradores de energia elétrica, os fornos, o regenerador de catalisador da UFCC e as caldeiras são as principais fontes de emissões gasosas de materiais particulados (MP), NO_x, SO_x, CO e CO₂ de uma refinaria.

As tochas e as unidades de recuperação de enxofre também contribuem para as emissões de NO_x, SO_x, CO e CO₂. COV são liberados de áreas como: manuseio e armazenamento de produtos, sistemas de separação água-óleo, estações de tratamento e etc. Outras emissões são as de H₂S, NH₃, BTEX, CS₂, COS, HF e alguns metais. Também é importante citar os odores, que fazem parte de uma ou outra operação ou processo, devido a seus efeitos nas pessoas a eles expostas.

Dessa maneira, o gerenciamento dos impactos ambientais nas unidades de refino passou a ter importância central, visando preservar o meio ambiente e a imagem da empresa, visando valorizar os seus ativos acionários. Assim, programas de redução da poluição vêm sendo executados em diferentes extensões para maior controle, melhoria do meio ambiente e o atendimento de normas vigentes. A Tabela 2 apresenta uma síntese de processos e atividades desenvolvidas em refinarias, com a determinação da classificação dos impactos.

Tabela 2: Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo.

Processo/Unidade Funcional	Aspecto Ambiental			
	Emissões Gasosas	Água Residual	Resíduos Sólidos	Ruído
Áreas Funcionais				
Unidades de mistura	2	2	1	0
Estocagem	2	1	2	0
Carregamento	2	0	0	2
Expedição	0	0	0	1
Processos de Separação				
Separação de gases (UPGN)	2	1	1	1
Destilação a vácuo	2	2	1	1
Extração líquido-líquido	2	1	1	0
Produção de óleos básicos lubrificantes	2	2	2	1
Processos de Conversão				
Coqueamento retardado	2	2	2	2
FCC	2	2	2	1
Hidrocrackeamento	2	2	2	1
Reforma	2	2	2	1
Isomerização	2	2	2	1
Alquilação	2	1	2	1
Processos de Acabamento				
HDT	2	2	2	1
Adoçamento	2	2	2	1
Processos Auxiliares				
Adsorção com peneiras moleculares	2	0	2	0
Unidade de recuperação de enxofre	2	2	1	1
Tratamento de água residual	2	2	2	0
Outros Processos				
Tocha	2	2	1	2
Torre de resfriamento	1	2	1	1
2: contribuição alta 1: contribuição baixa 0: contribuição muito baixa ou nenhuma				

Fonte: Adaptada do IPPC (2003).

Para o CO₂ diferente dos demais poluentes, ainda não existe uma tecnologia viável para o seu abatimento em gases residuais. O que existem são técnicas de separação de CO₂, o problema é o custo desse processo e o seu destino final. Vale ressaltar que o CO₂ pode ser utilizado como insumo de produtos químicos, como por exemplo, a uréia, ou para aumentar a produção em campos de petróleo. No Quadro 1 constam os principais poluentes atmosféricos de gases residuais, com suas respectivas fontes de poluentes em refinarias e sugestão de proposta para a possibilidade de redução das emissões de CO₂.

Quadro 1: Síntese dos principais poluentes atmosféricos e proposta para redução de emissões.

Principais Poluentes			
N.	Substância	Descrição	Proposta
01	Dióxido de carbono - CO ₂	O CO ₂ resulta da combustão dos hidrocarbonetos, é o gás responsável pelo efeito estufa que mais recebe atenção nos debates sobre mudanças climáticas.	Aumentar a recuperação de energia nos processos de refino, através da otimização das baterias e trocadores de calor, do aproveitamento do gás de tocha, etc.; aumentar a eficiência energética de caldeiras e fornos; gerenciar a manutenção das válvulas de segurança, evitado descarte indevido de gases para a tocha; e usar combustíveis com alta razão hidrogênio/carbono, como o gás natural.
02	Monóxido de carbono - CO	O CO surge como um produto da combustão dos hidrocarbonetos, aparecendo em maior quantidade em combustões substequiométricas. É emitido em menor escala que o CO ₂ , porém, é um poluente altamente tóxico, afetando a capacidade do sangue de transportar oxigênio.	O abatimento desse poluente é basicamente realizado em caldeiras de CO nas unidades de FCC, fazendo a sua oxidação completa para CO ₂ . Assim, reduz significativamente o teor de CO nos gases, e também aproveita o calor de reação para a geração de vapor de água. Nas caldeiras, fornos e outros equipamentos que queimam combustíveis, a emissão do CO pode ser reduzida usando queimadores mais eficientes, fazendo a operação adequada do equipamento e realizando as manutenções corretamente.
03	Óxidos de nitrogênio - NO _x	Quando emitidos para o ar, esses óxidos podem se combinar com a água, formando a chuva ácida, ácido nítrico. O NO _x , quando combinado com compostos orgânicos voláteis e sob a ação da luz solar, pode acabar levando à formação de ozônio reagindo com hidrocarbonetos em altitudes baixas, causando problemas respiratórios.	O excesso de ar de operação nas câmaras de combustão e a temperatura têm significativa influência na formação de NO _x , sendo que para o seu abatimento existem métodos classificados em: a) Preventivos (pré-combustão): recirculação dos produtos da combustão para o queimador; combustão por etapas; uso de queimadores com baixa emissão de NO _x ; injeção de água e vapor de água no queimador; e combustão de combustíveis sólidos em leito fluidizado. b) Corretivos (pós-combustão): oxidação do NO _x a baixa temperatura; e redução seletiva não catalítica ou redução catalítica seletiva.
04	Óxido de enxofre - SO _x	O enxofre é o terceiro elemento em maior teor em massa no petróleo, por isso a sua emissão para a atmosfera na forma de SO _x é bem relevante para as refinarias. Essas consomem combustíveis, transformando o enxofre presente numa mistura de SO ₂ e SO ₃ que, quando emitidos para a atmosfera, podem se combinar com água, formando ácido sulfúrico, principal componente da chuva ácida.	Quando o enxofre não é extraído na refinaria, ele será queimado a SO _x pelo consumidor final. O teor de enxofre nos derivados depende das especificações vigentes. Na refinaria as emissões de SO _x podem ser reduzidas mediante o tratamento com aminas do gás combustível para diminuição do teor de H ₂ S e aumento da eficiência da unidade de recuperação de enxofre. Também é possível aplicar técnicas de dessulfurização dos gases de combustão, removendo o SO _x , como por exemplo, o processo SNOX, que faz a remoção combinada de SO _x e NO _x .

Principais Poluentes			
N.	Substância	Descrição	Proposta
05	Material particulado	A emissão dos materiais particulados resulta da queima de hidrocarbonetos pesados e da emissão de partículas finas (coque) que tem potenciais efeitos adversos à saúde da população.	Por atuarem como veículos para micro-organismos, podendo ocasionar infecções e problemas respiratórios. Pode-se utilizar as seguintes técnicas para remoção dos materiais particulados: a) Secas: ciclones; filtros; e eletrofiltros. b) Úmidas: coletores úmidos; e lavadores. c) Combinação de secas e úmidas.
06	Composto orgânico voláteis - COV	São todos os compostos orgânicos que evaporam à temperatura ambiente, contribuindo para a formação de <i>smog</i> (mistura de nevoeiro com poluição atmosférica), cujo ozônio é o principal componente em baixa altitude e odor.	Algumas medidas de controle desses compostos podem ser tomadas, como: minimização de vazamentos; adoção e boas práticas de operação e manutenção; cobertura de áreas abertas contendo óleo; e controle de emissões através de respiros de tanques.
07	Odor	Um dos tipos de poluição mais fácil de ser percebido pelo indivíduo. O impacto fica maior nas regiões densamente industrializadas próximas de áreas residenciais. Mais da metade das denúncias ambientais feitas pela população aos órgãos ambientais são a respeito de odor.	Sistemas de controle de odores de alto desempenho para reduzir o risco de impacto a uma grande distância. Estudo sobre compósitos com a finalidade de diminuir a intensidade do odor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral, as alternativas propostas no Quadro 1 também implicam na redução das emissões de todos os outros contaminantes como: CO, materiais particulados, COV, SO_x e NO_x. O Quadro 2 consta as fontes de poluentes em refinarias e os principais poluentes atmosféricos.

Quadro 2: Principais poluentes atmosféricos gerados em refinarias e suas principais fontes.

Principais Fontes de Poluentes		
N.	Fontes Principais	Principais Poluentes Atmosféricos
01	Fornos de processo, caldeiras, turbinas a gás	CO ₂
02	Regeneradores do FCC	CO
03	Caldeiras de CO	SO _x , SO ₂ , SO ₃ e CO ₂
04	Sistemas de tocha	NO _x , N ₂ O, NO, NO ₂
05	Incineradores	Materiais particulados (inclui metais)
06	Unidades de coqueamento retardado	Materiais particulados
07	Unidades de recuperação de enxofre	SO _x , SO ₂ , SO ₃ , NO _x , N ₂ O, NO, NO ₂ e Materiais particulados
08	Área de estocagem e manuseio	COV
09	Sistemas de separação óleo/água	COV
10	Emissões fugitivas	COV
11	Sistemas de tocha	COV

Fonte: Adaptado do IPPC (2003).

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A fundamentação teórica deste artigo foi baseada nas principais fontes de pesquisa científica, tais como relatórios, artigos, etc. Através do banco de dados da unidade operacional em que foi realizado o estudo, foi possível verificar e coletar em fevereiro de 2015 o consumo atual do combustível utilizado nos equipamentos (fornos e caldeiras), estimar o consumo anual e mensurar suas emissões de CO₂. Após obter o consumo dos equipamentos, foi feito um levantamento de quais deles haviam sido convertidos na última parada de manutenção, que anteriormente utilizavam óleo combustível, e agora utilizavam o gás natural para a combustão.

Dos sete fornos existentes, quatro deles (F-222101A/B e B-101/102) foram completamente convertidos para o gás natural, e todas as três caldeiras geradoras de vapor (GV-A/B/C) também haviam sido convertidas. Na tabela 4 é possível verificar o consumo médio de óleo combustível e gás natural nas unidades.

Tabela 3: Consumo médio.

		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015			
OC	UT	Caldeiras	GV-01A	927.9544	1071.1137	985.2748	998.8851			0.0000	0.0000	0.0000	kg/h	
		GV-01B	865.8145	1048.5236	1110.9294	1068.5966	161.8993						kg/h	
		GV-01C	984.4584	1036.1683	1056.6773	1118.6997	395.6918						kg/h	
		Total	2778.2274	3155.8056	3152.8815	3186.1814	557.5911	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	kg/h	
	RE	Fornos	B-101	337.9868	399.1321	406.4682	352.4118	290.3284	343.8383	189.0646	0.0000	0.0000	0.0000	kg/h
			B-102	326.0735	541.8803	424.8846	453.6969	357.3377	338.7768	196.0376	120.8356	0.0000	0.0000	kg/h
			Total	664.0602	941.0124	831.3528	806.1087	647.6660	682.6150	385.1022	120.8356	0.0000	0.0000	kg/h
			F-211101A	1.1198	1.1553	1.4921	2.4927							m3/h
			F-211101B	1.8732	1.0012	0.9135	0.9435	0.0042	0.0000		0.0000			m3/h
			Total	2.9930	2.1565	2.4056	3.4362	0.0042	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	m3/h
	Total	3445.2806	4098.9745	3986.6399	3995.7263	1205.2613	682.6150	385.1022	120.8356	0.0000	0.0000	0.0000	m3/h	
GN	UT	Caldeiras	GV-01A			140.9564	1366.9475	1352.8340	1613.7171	1237.3101	1198.4035	1188.9953	kg/h	
		GV-01B				64.8660	1393.0568	1439.3088	1436.9454	1407.3991	1448.3216	1305.1746	kg/h	
		GV-01C				3.0514	941.7554	1474.8291	1099.5195	1538.7654	1212.6646	1270.3567	kg/h	
		Total	0.0000	0.0000	0.0000	208.8738	3701.7596	4266.9719	4150.1820	4183.4746	3859.3898	3764.5266	kg/h	
	RE	Fornos	B-101	118.3072	63.8704	68.5233	51.9090	164.5859	197.3564	299.2304	500.1781	526.5182	431.0171	kg/h
			B-102	108.3650	62.1572	70.5060	74.0728	226.4609	240.5220	325.9448	489.7355	539.2246	477.0716	kg/h
			Total	226.6722	126.0277	139.0293	125.9818	391.0467	437.8784	625.1752	989.9136	1065.7428	908.0887	kg/h
			F-211101A	351.5935	382.0948	488.2374	497.9527	1606.1820	1741.1311	1482.7979	1557.1355	1534.6967	1559.1436	kg/h
			F-211101B	335.7812	334.5197	398.1807	273.7454	1232.5295	1235.2020	1085.6468	1288.3870	1327.3127	1340.9104	kg/h
			Total	687.3748	716.6145	886.4181	771.6980	2838.7115	2976.3330	2568.4447	2845.5225	2862.0094	2900.0541	kg/h
	Total	914.0470	842.6422	1025.4474	1106.5537	6931.5179	7681.1833	7343.8020	8018.9107	7787.1419	7572.6694	kg/h		

LEGENDA: OC: Óleo Combustível; GN: Gás Combustível; UT: Utilidades; RE: Refino

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pretende-se mensurar as emissões de CO₂ com utilizando o gás natural como combustível, e comparar com as emissões anteriores quando se utilizava o óleo combustível, calculando também o quanto foram reduzidas com a com a conversão do combustível de queima.

O IPCC foi estabelecido em 1988 e fornece informações científicas, técnicas e socioeconômicas relevantes para o entendimento das mudanças climáticas. O IPCC desenvolveu dois métodos que permitem calcular emissões de CO₂: *bottom-up* e *top-down*. Por maior confiabilidade e menor complexidade, o método *top-down* foi o mais difundido (SIMÕES, 2003), e adotado neste trabalho. De acordo com o Ministério de Ciências e Tecnologia, MCT (2006), para aplicar o método é necessário realizar o seguinte protocolo.

- a) **Determinação do consumo aparente dos combustíveis:** primeiramente, é determinado o consumo aparente dos combustíveis em tonelada equivalente de petróleo (tep), que é o calor liberado na combustão de uma tonelada de petróleo

cru, ou seja, 42 MJ. A conversão dos valores nas unidades é feita utilizando os valores de poder calorífico superior (PCS) obtidos na Tabela 4, de valores do MCT (2006). E sabendo que 1 tep = 10.800 Mcal, é possível calcular o consumo em tep aplicando uma regra de três.

Tabela 4: Poder calorífico superior (PCS) dos energéticos.

Energético	PCS em Kcal/unidade
GLP	11800 kcal/kg
GNV	9400 kcal/m ³
Etanol	6400 kcal/l
Gasolina	11100 kcal/l
Óleo Combustível 1	10200 kcal/l
Lenha de Eucalipto (40% de umidade)	2770 kcal/kg
Lenha de Eucalipto	859000 kcal/kg
Energia Elétrica	860 kcal/KWh
Cavacos de Pinus	2770 kcal/kg
Cavacos de Pinus	859000 kcal/m ³
Carvão vegetal	7800 kcal/kg

Fonte: MCT (2006).

- b) **Conversão do consumo aparente para uma unidade de energia comum:** a unidade de energia comum é o terajoule (TJ), para obter o consumo em TJ é preciso multiplicar o consumo obtido em tep pelo fator de conversão. O fator de conversão é conhecido, sendo obtido pela multiplicação da constante 45,217 x 10⁻³ por um fator de correção. Este fator de correção para combustíveis sólidos e líquidos é igual a 0,95, e para combustíveis gasosos 0,90;
- c) **Transformação do consumo aparente de cada combustível em conteúdo de carbono:** para a obtenção do conteúdo de carbono presente no combustível, multiplica-se o consumo aparente obtido em TJ pelo fator de emissão de carbono, que é dado em tonelada de carbono por terajoule (t de C/TJ). O valor do fator de emissão de carbono é obtido na Tabela 5, conforme os valores do MCT (2006);

Tabela 5: Fator de emissão de C de cada energético.

Energético	(t de C/TJ)
Petróleo	20
Carvão vapor	26,8
Gás natural	15,3
Óleo Diesel	20,2
Óleo Combustível	21,1
Gasolina	18,9
GLP	17,2
Querosene	19,6
Outros energéticos de petróleo	18,4
Lenha/Carvão vegetal/Bagaço	29,9
Álcool etílico	16,8

Fonte: MCT (2006).

- d) **Correção dos valores para se considerar a combustão incompleta do combustível:** obtido o conteúdo de carbono, faz-se a correção dos valores considerando a combustão incompleta, pois nem todo carbono será oxidado, já que na prática nenhuma combustão ocorre de forma completa. Deve-se multiplicar o carbono disponível pelo fator de correção, obtido na Tabela 6 de valores do MCT (2006);

Tabela 6: Fração de carbono oxidada na combustão.

Combustível	IPCC	RTD ¹
Combustíveis fósseis líquidos		
<i>Combustíveis primários</i>		
Petróleo	0,990	0,990
Líquidos de Gás Natural	0,990	0,990
<i>Combustíveis secundários</i>		
Gasolina		0,990
Querosene		0,990
Óleo Diesel		0,990
Óleo Combustível		0,990
GLP		0,990
Lubrificantes		0,990
Coque de Petróleo		0,990
Óleos e subprodutos	0,990	
Outros		0,990
Combustíveis fósseis sólidos		
<i>Combustíveis primários</i>		
Carvão Metalúrgico		0,980
Antracito		0,980
Carvão Betuminoso		0,980
<i>Combustíveis secundários</i>		
Coque		0,990
Combustíveis fósseis gasosos		
Gás Natural Seco		0,995
Gás de Refinaria		0,995
Biomassa sólida		
Carvão Vegetal		0,995

Fonte: MCT (2006).

- e) **Conversão da quantidade de carbono oxidada em emissões de CO₂:** ao final, converte-se a quantidade de carbono oxidada em emissões de CO₂, multiplicando por 44/12, sendo 44 a massa molecular do CO₂ e 12 a massa molecular do C. O resumo do protocolo desse método, passo a passo, pode ser observado no Quadro 3.

Quadro 3: Resumo passo a passo da metodologia *top-down*.

Cálculo do consumo em tep (1)	Conversão para TJ (2) = (1) x fator de conversão	Consumo em TJ (2)	Cálculo do conteúdo de carbono (tC) = Fator de emissão de carbono em t de C/TJ x (2)	Correção dos valores p/ considerar combustão incompleta = Conteúdo de carbono x fração de carbono oxidado	Cálculo da emissão de CO ₂ = conteúdo de carbono (após correção) x 44/12
a	b		c	d	e

Fonte: Adaptado do MCT (2006).

4. RESULTADOS

A metodologia *top-down* foi aplicada para a realização dos cálculos seguindo o seu protocolo, e ao final foi possível mensurar as emissões de CO₂ para cada tipo de combustível utilizado nos fornos e caldeiras da unidade de processo em que foi realizado o levantamento.

Os valores de densidade e poder calorífico superior (PCS) utilizados nos cálculos foram obtidos através das análises do laboratório próprio que faz as análises da refinaria, do estudo de caso. O resultado obtido neste estudo foi o seguinte: a densidade relativa do Óleo Combustível com valor de 0,8966, e a densidade relativa do Gás Combustível com valor de 0,7052. O PCS do Óleo Combustível com valor de 10.757 kcal/kg, e o PCS do Gás Combustível com valor de 9.400 kcal/m³. A determinação do consumo aparente dos combustíveis pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7: Conversão dos valores para consumo aparente em tep.

		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015		
UT	Caldeiras	GV-01A	8.096.52	9.345.80	8.596.64	8.715.40	-	-	-	-	-	-	tep/ano
		GV-01B	7.554.34	9.148.50	9.692.99	9.323.64	1.412.59	-	-	-	-	-	tep/ano
		GV-01C	8.589.52	9.040.69	9.219.64	9.760.79	3.452.46	-	-	-	-	-	tep/ano
		Total	24240	27535	27509	27800	4865	0	0	0	0	0	tep/ano
OC	Fornos	B-101	2.948.98	3.482.48	3.546.48	3.074.84	2.533.15	3.000.03	1.649.61	-	-	-	tep/ano
		B-102	2.845.03	4.727.97	3.707.17	3.958.56	3.117.81	2.955.87	1.710.45	1.054.31	-	-	tep/ano
		Total	5794	8210	7254	7033	5651	5956	3360	1054	0	0	tep/ano
		F-211101A	8.744.74	9.021.80	11.651.71	19.465.19	-	-	-	-	-	-	tep/ano
	F-211101B	14.627.34	7.818.10	7.133.22	7.368.00	32.58	0.03	-	-	-	-	tep/ano	
	Total	23372	16840	18785	26833	33	0	0	0	0	0	tep/ano	
	Total	53406	52585	53548	61666	10549	5956	3360	1054	0	0	tep/ano	
GN	Caldeiras	GV-01A	-	-	-	1.244.07	12.064.56	11.940.00	14.242.53	10.920.40	10.577.01	10.493.97	tep/ano
		GV-01B	-	-	-	572.50	12.295.00	12.703.22	12.682.36	12.421.59	12.782.77	11.519.36	tep/ano
		GV-01C	-	-	-	26.93	8.311.85	13.016.72	9.704.27	13.581.02	10.702.88	11.212.06	tep/ano
		Total	0	0	0	1844	32671	37660	36629	36923	34063	33225	tep/ano
	Fornos	B-101	1.044.17	563.72	604.78	458.14	1.452.62	1.741.85	2.640.98	4.414.53	4.647.01	3.804.12	tep/ano
		B-102	956.42	548.59	622.28	653.76	1.998.72	2.122.83	2.876.76	4.322.36	4.759.15	4.210.59	tep/ano
		Total	2001	1112	1227	1112	3451	3865	5518	8737	9406	8015	tep/ano
			F-211101A	3.103.13	3.372.34	4.309.14	4.394.89	14.176.03	15.367.08	13.087.05	13.743.15	13.545.10	13.760.87
		F-211101B	2.963.58	2.952.44	3.514.31	2.416.05	10.878.20	10.901.79	9.581.83	11.371.20	11.714.75	11.834.76	tep/ano
		Total	6067	6325	7823	6811	25054	26269	22669	25114	25260	25596	tep/ano
		Total	8067	7437	9051	9766	61177	67793	64816	70774	68729	66836	tep/ano

Fonte: Elaborada pelo autor.

O estudo permitiu a análise dos seguintes resultados: conversão do consumo aparente para uma unidade de energia comum; transformação do consumo aparente de cada combustível em conteúdo de carbono; correção dos valores para se considerar a combustão incompleta do combustível; conversão da quantidade de carbono oxidada em emissões de CO₂, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8: Conversão da quantidade de carbono oxidada em emissões de CO₂.

		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015		
UT	Caldeiras	GV-01A	26.638.67	30.748.33	28.284.16	28.674.87	-	-	-	-	-	-	tCO ₂ /ano
		GV-01B	24.854.83	30.099.84	31.891.31	30.676.07	4.647.62	-	-	-	-	-	tCO ₂ /ano
		GV-01C	28.260.73	29.745.16	30.333.91	32.114.37	11.359.08	-	-	-	-	-	tCO ₂ /ano
		Total	79754	90593	90509	91465	16007	0	0	0	0	0	tCO ₂ /ano
OC	Fornos	B-101	9.702.54	11.467.84	11.668.43	10.116.64	8.334.42	9.870.52	5.427.45	-	-	-	tCO ₂ /ano
		B-102	9.360.55	15.555.69	12.197.11	13.024.22	10.258.05	9.725.22	5.627.63	3.468.81	-	-	tCO ₂ /ano
		Total	19063	27014	23866	23141	18592	19596	11055	3469	0	0	tCO ₂ /ano
		F-211101A	28.771.43	29.682.99	38.335.77	64.043.19	-	-	-	-	-	-	tCO ₂ /ano
	F-211101B	48.125.99	25.722.64	23.469.29	24.241.75	107.19	0.09	-	-	-	-	tCO ₂ /ano	
	Total	76897	55406	61805	88285	107	0	0	0	0	0	tCO ₂ /ano	
	Total	175715	173012	176180	202891	34706	19596	11055	3469	0	0	tCO ₂ /ano	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para comparativo das emissões, antes e depois, da conversão dos equipamentos, os cálculos das emissões médias anuais ocorreram em três períodos: a) período antes da conversão para gás combustível: entre 2006 e 2008; b) período intermediário, ou seja, de adaptação: entre 2009 e 2011; e c) período após a

conversão: entre 2012 até 2015. Na Tabela 9 pode-se observar a síntese comparativa dessas emissões médias anuais de CO₂ nesses três períodos propostos para o estudo.

Tabela 9: Emissões médias anuais por período.

Período	2006-2008	2009-2011	2012-2015
Emissões em toneladas CO ₂	193.561	190.782	157.618

Fonte: Elaborada pelo autor.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todas as formas de geração de energia interferem de alguma maneira no meio ambiente, umas com maiores e outras com menores impactos. A utilização de energias mais limpas colabora com o desenvolvimento da sociedade, pois causam menos impactos ambientais. O trabalho permitiu mediante os resultados das análises sendo possível observar que as caldeiras realmente são as maiores emissoras de CO₂, pois seu consumo de combustível é superior ao dos fornos, e conseqüentemente maior emissão de GEE.

As refinarias de petróleo realizam uma das atividades de maior potencial poluidor, contaminando o ar, o solo e a água. A unidade operacional tem uma responsabilidade de elevada carga com o meio ambiente, com maior potencial ao seu entorno imediato. O estudo de caso está localizado na Amazônia, às margens do rio, e cercada de uma densa área verde. A fiscalização dos órgãos ambientais ocorre em áreas próximas a empresa, que possui fontes de poluentes.

A pesquisa permitiu adquirir conhecimentos em uma área não tão explorada no curso de Engenharia de Produção da UFAM. A revisão bibliográfica e o método *Top-Down* possibilitou os resultados de estimativa das emissões de GEE na unidade operacional. Após comparação, foi observado que a refinaria deixou de emitir de 36 mil toneladas de CO₂, uma redução de aproximadamente 20%, com a substituição por um combustível menos agressivo ao meio ambiente, que gera menores emissões de contaminantes. Essa redução na emissão de GEE é um bom indicador para empresas, pois polui menos o meio ambiente, e assim pode ser considerada a conversão dos outros equipamentos que ainda utilizam óleo combustível e outros combustíveis com maiores teores de contaminantes.

A substituição do uso de óleo combustível por gás combustível tem proporcionado certas vantagens, como por exemplo, em manutenções de equipamentos, pois se tem observado a redução de problemas ocasionados devido ao uso de óleo. Portanto, o aumento da vida útil dos equipamentos e a redução do tempo de máquina parada proporcionam conseqüentemente o aumento da produtividade.

A conscientização da responsabilidade ambiental deve ser, realmente, genuína, com relação a preocupação com o meio ambiente, e não, simplesmente, uma mera questão de cumprimento de requisito legal. A refinaria por ser um modelo de indústria com alto grau de poluentes, em contrapartida, e por seu potencial tecnológico e inovador pode contribuir efetivamente com a sociedade para minimizar questões de impactos negativos.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ATSM. **Annual Book of ASTM Standards**: section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Pennsylvania: ASTM, 2011.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, 2002.
- EPA (United States Environmental Protection Agency). **Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from the Petroleum Refining Industry**. Outubro, 2010.
- EUROPEAN COMMISSION, **Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries**, 2003.
- GARY, J.H.; GLENN, E. H. **Petroleum refining**: technology and economics. 1ª ed. New York: Marcel Dekker, 1975.
- INTERNATIONAL PANEL CLIMATE CHANGE. IPCC. **Climate Change 2007**: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers, 2007.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. IPCC. **Climate Change 2007**: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- _____. **Climate Change 2014**: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- _____. **Climate Change 2014**: Synthesis Report. R. K. Pachauri, L. Meyer. (eds). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte**. Brasília, Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), 2000.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. MCT. **Emissões de dióxido de carbono por queima de combustíveis**: abordagem top-down. Brasília, MCT, 2006a. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br>>. Acesso em: 22 de jan. 2015.
- _____. **Relatório de referência sobre emissões de dióxido de carbono por queima de combustíveis**: abordagem top-down elaborado pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE) no ano de 2006b. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/clima>>. Acesso em: 22 de jan. 2015.
- PINOTTI, Rafael. **Desafios Ambientais do Século XXI IN-FÓLIO**, 2007.
- SIMÕES, A. F. **O Transporte Aéreo Brasileiro no Contexto de Mudanças Climáticas Globais**: Emissões de CO₂ e Alternativas de Mitigação. 2003. 228p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2003.
- SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: Marcel Dekker, 1991.