

## Aspecto Químico do Acidente no Porto de Tianjin/China, 12/08/2015

Jéssica de Sousa Teodosio, Maria Clara de Oliveira, Sthephanie Silva dos Santos Tavares e Whei Oh Lin.

Departamento de Engenharia Química e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.  
Rua Marquês de São Vicente, 225. Gávea – Rio de Janeiro, RJ. CEP 22430-060

### INTRODUÇÃO

Tianjin é uma cidade portuária situada a nordeste da República Popular da China e fronteira à capital do país, Pequim; contém uma população de 15 milhões de habitantes; desempenha um papel de vital importância, tanto no próprio país, por ser uma Cidade Administrativa, quanto no cenário mundial, graças às atividades econômicas na sua área mais moderna, o Novo Distrito de Binhai (TBNA – *Tianjin Binhai New Area*) e a Área de Desenvolvimento Econômico-Tecnológico de Tianjin (TEDA – *Tianjin Economic & Technological Development Area*).

A TBNA é um centro de conglomerados, dominado pelos setores secundário e terciário, composto de 09 (nove) áreas: zonas industriais, de logística, turismo, centro de negócios e o porto de Tianjin. É descrita como um cinturão, possuindo 06 (seis) conglomerados e 14 (quatorze) cadeias produtivas de telecomunicações, automobilística, eletrônica, petroquímica, siderurgia, medicina moderna, engenharia marinha e muitas outras. A área conhecida como TEDA é a principal zona econômica de Binhai, criada em 1984 e, desde 1997, recebe incentivos fiscais do Governo e investimentos estrangeiros; tal área cobre os 08 indicadores de um lugar desenvolvido tecnologicamente, além de respeitar valores ambientais.

O Porto de Tianjin é o maior porto no norte da China e a principal porta de entrada marítima para Pequim. Está localizado na costa oeste da Baía de Hohai, na região central do estuário do rio Haihe. É o maior porto artificial na China continental, possuindo 121 km de extensão, com mais de 31,9 km de cais e cerca de 150 berços de atracação. Pelo porto passaram cerca de 500 milhões de toneladas de carga e 13 milhões de TEU's (*TwentyFootEquivalent Unit*) em 2013, tornando-se o quarto maior porto do mundo em tonelagem e nono em termos de TEU's manuseados. Possui linhas diretas com mais de 600 portos em 180 países e territórios ao redor do mundo, sendo servido por mais de 115 linhas de transporte de contêineres. A expansão nas últimas duas décadas foi enorme, passando de 30 milhões de toneladas de carga e 490 mil TEU's em 1993 até os números atuais.

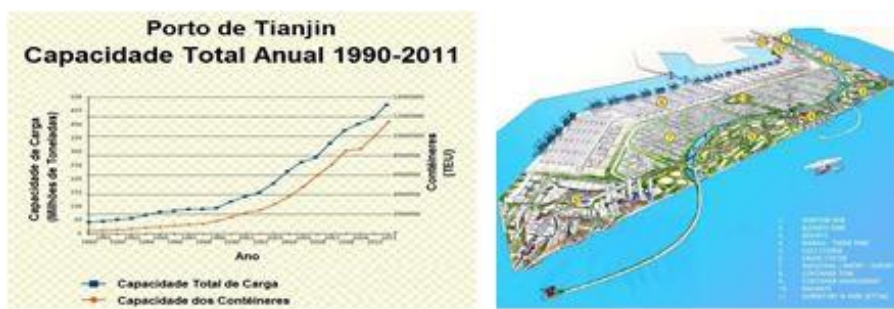


Figura 1 - (a) Gráfico TEU por ano; (b) Descrição do Porto de Tianjin.

Fonte: Port of Tianjin – Wikipedia

A divisão do Porto consiste em 04 (quatro) áreas principais: a parte norte é usada majoritariamente para contêineres, enquanto a do Sul é usada para carga a granel e líquidos. O porto tem 140 leitos, dos quais mais da metade são gerenciados e operados pela Companhia *Tianjin Port Holdings*. Suas principais exportações e importações são de carvão, com ancoradouros especializados, além da alta capacidade de transporte de contêineres. O estaleiro do porto pode armazenar até 8,3 milhões de toneladas de carga contentorizada por vez, e o pátio de carga a granel pode armazenar até 5,1 milhões de toneladas.

De 2006 a 2010, o porto investiu mais de 45 bilhões de yuans para expandir funções e serviços. Esta expansão incluiu a construção de terminais de petróleo bruto, terminais adicionais de carvão e um terminal de supermercado expandido. As construções mais atuais foram o terminal de petróleo bruto, para acomodar 440 petroleiros toneladas, ao longo de um cais de 484 m; um terminal de minério, com um cais de 440 m, capaz de lidar com 23 milhões de toneladas de carga por ano; e um novo terminal de carvão, com 900 m de cais.

## Ruihai Internacional Logistics

*Tianjin Dongjiang Port Ruihai International Logistics Co. Ltd.*, registrada como *Tianjin Port Dongjiang Area of China Pilot Free-Trade Zone*, iniciou suas operações em 2011. É designada pelo Tianjin Administração de Segurança Marítima como um agente aprovador para lidar com produtos químicos perigosos no porto. Cobre uma área de 46.226,8m<sup>2</sup>, emprega 70 funcionários de forma direta e fixa, além de 20 funcionários terceirizados. Transfere cerca de 1 milhão de toneladas de carga anualmente e possui receita anual de 30 milhões de yuans (US\$4,7 milhões).

De acordo com o site da empresa, exerce atividade de carga e descarga de bens perigosos, distribuição, estocagem, transbordo, declaração aduaneira e outros serviços relacionados a esses bens. A empresa foi licenciada para armazenar produtos químicos perigosos somente em 2014. Ela lida com produtos químicos perigosos dentro do Porto de Tianjin, tais como ar comprimido, substâncias inflamáveis e corrosivos, oxidantes e produtos químicos tóxicos. Tratam-se de produtos químicos perigosos, tais como enxofre, carbeto de cálcio, nitratos e ácidos, e de produtos químicos tóxicos, tais como cianeto de sódio e diisocianato de tolueno. As instalações compõem-se, basicamente, de 02 (dois) depósitos de mercadorias perigosas, 01 (um) armazém de trânsito e 01 (um) pátio de contêineres.

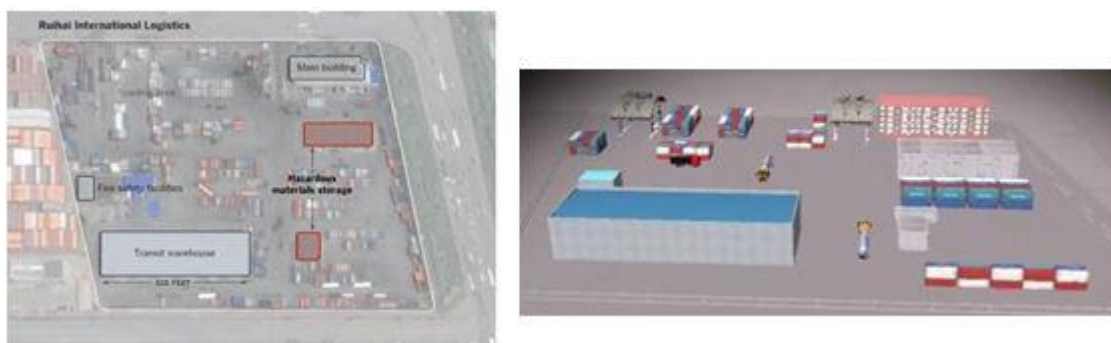


Figura 2- (a) Visão panorâmica da *Ruihai International Logistics*; (b) Layout 3D da área de armazenamento. Fonte: Center for Geographic Analysis – Harvard University.

Na noite de 12/08/2015, teve início um incêndio nesta área. O incêndio logo evoluiu em diversas explosões de grande magnitude. O acidente gerou grande destruição da área e do material ali existente, causando a perda de muitas vidas.

## OBJETIVO

Este trabalho visa realizar uma análise de risco, em aspectos químicos, sobre o acidente ocorrido no Porto de Tianjin em 2015. Consideram-se os aspectos técnico-científicos e as medidas de segurança relacionadas ao processo químico, identificando as causas e falhas, bem como sugerindo medidas para prevenção e possíveis ações no caso de ocorrências semelhantes.

## DESCRIÇÃO DO TRABALHO

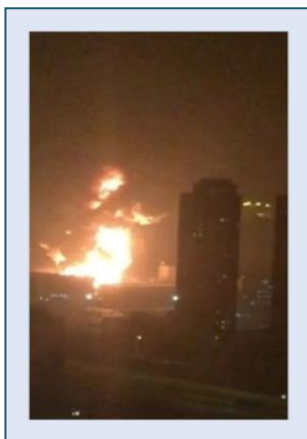
### *Detalhes do Acidente*

A empresa *Ruihai International Logistics Co. Ltd.*, se envolveu, no dia 12/08/2015, em um dos maiores acidentes químicos da história da China e os danos e consequências causados chocaram o mundo. Licenciada para armazenar produtos químicos perigosos, estocava cerca de 40 tipos de reagente, como nitrato de amônio (800 toneladas), nitrato de potássio (500 toneladas), cianeto de sódio (700 toneladas - quantidade 70 vezes maior que a quantidade permitida para estocagem), carbeto de cálcio, magnésio e sódio metálico (500 toneladas os dois juntos), nitrocelulose, solventes químicos e outros, totalizando cerca de 3.000 toneladas de produtos [1,2].

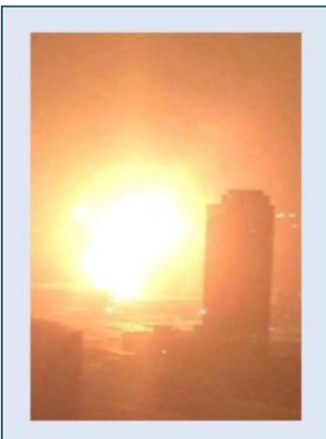
Naquela noite, iniciou-se um incêndio em sua área, cuja resposta imediata dos bombeiros foi combatê-lo com água, porém esta ação agravou a situação. No decorrer da combustão, a chama seguiu se alastrando e atingiu a estocagem dos produtos químicos. Durante o incidente, o rompimento de embalagens dos produtos

químicos estocados causou o contato de produtos com água, promovendo reações químicas e liberando materiais mais perigosos ainda, causando assim explosões em série e consequências graves.

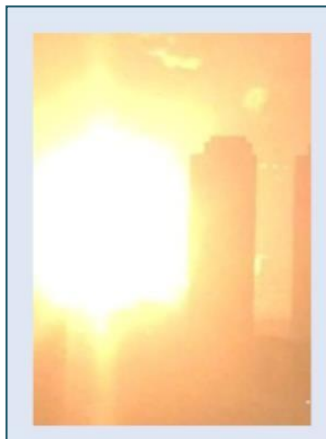
O incêndio logo evoluiu para uma primeira explosão, liberando intensa radiação luminosa e projetando faíscas e grandes bolas de fogo. Trinta segundos depois, ocorreu uma segunda explosão, de maior magnitude, cuja luminosidade muito intensa assemelhou-se a uma chama oxiacetilênica em combustão completa. A Figura 3 mostra a sequência de incidentes. As explosões foram registradas pela estação de sismômetros do USGS (*United States Geological Survey*), em Pequim, a 170 km de distância, em 2,3 e 2,9 graus na escala Richter [3].



(a) Primeira explosão.



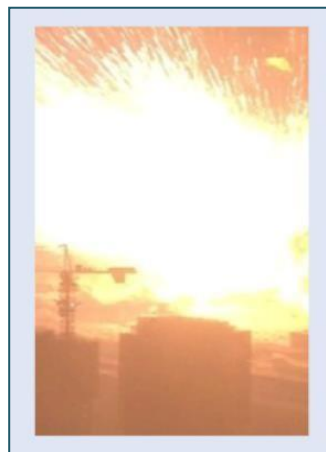
(b) Após cinco segundos, é possível identificar pela imagem a presença de inflamáveis líquidos e gasosos.



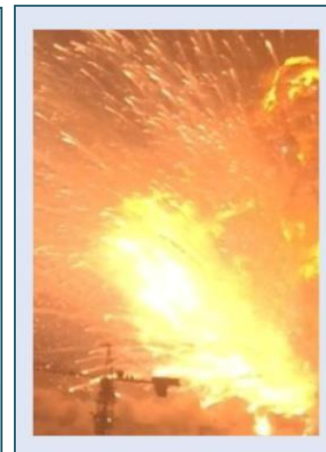
(c) Aos 7 segundos, houve uma explosão pequena. A forma da explosão sugere uma explosão de materiais gasosos.



(d) Aos 27 segundos, houve uma grande explosão, liberando grandes bolas de fogo e muita luz.



(e) Aos 31 segundos, a explosão do solo - é uma explosão com intensa radiação luminosa, gerando faíscas de fogo. As características da imagem indicam uma explosão clássica de um oxidante com redutor sólido, ou seja, uma explosão de explosivos sólidos.



(f) Aos 33 segundos, aumento das faíscas de fogo assim como da velocidade do fluxo dessas faíscas. Os inflamáveis devem ter se dispersado e o fogo dos inflamáveis sólidos deve ter sofrido outras reações devido à alta temperatura.



(g) Aos 35 segundos, houve a formação de bolas de fogo em forma de cogumelo, indicando uma explosão de origem de líquidos voláteis inflamáveis.

(h) Aos 41 segundos, as bolas de fogo se formam em cogumelo escuro, indicando que o processo de queima é mais violento do que a de gasolina. Os fatos sugerem que a explosão origina-se de uma grande mistura de materiais inflamáveis orgânicos.

(i) Aos 62 segundos, acontece a 2ª explosão com uma forte luminosidade. A temperatura do incidente alcançou acima de 3000°C que não é comum para uma explosão de uma bomba.



(j) Com o término das grandes explosões, parte do terreno afetado pelo acidente foi coberto por um pó branco.

Figura - 3- Sequência das explosões, fotos tiradas a 1 Km de distância.  
Fonte: BBC News.

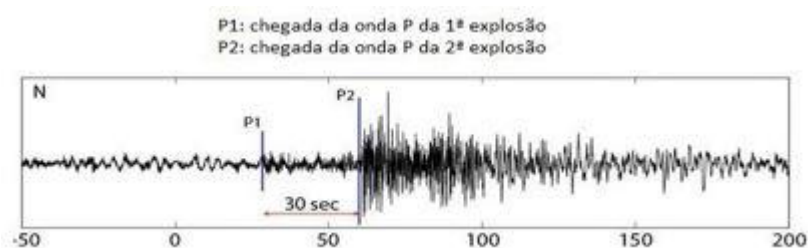


Figura 4 - Registros sísmicos referentes à primeira e segunda explosões, com 30 segundos de diferença.  
Fonte: SCHNURR, Julie. (2015).



Estima-se que a primeira grande explosão tenha sido energeticamente equivalente à detonação de 15 toneladas de TNT, e a segunda grande explosão, equivalente a 430 toneladas de TNT [3]. As bolas de fogo resultantes da explosão atingiram alturas de aproximadamente 300 metros, já a nuvem de cogumelo atingiu cerca de 600 metros, e a energia foi capaz de formar uma enorme cratera no local da explosão, com lançamento de detritos para todos os lados e destruição de todo o entorno. Tudo o que se encontrava naquele local no momento do evento foi destruído totalmente. Fotografias e vídeos mostram a extensa destruição dentro e ao redor do armazém.

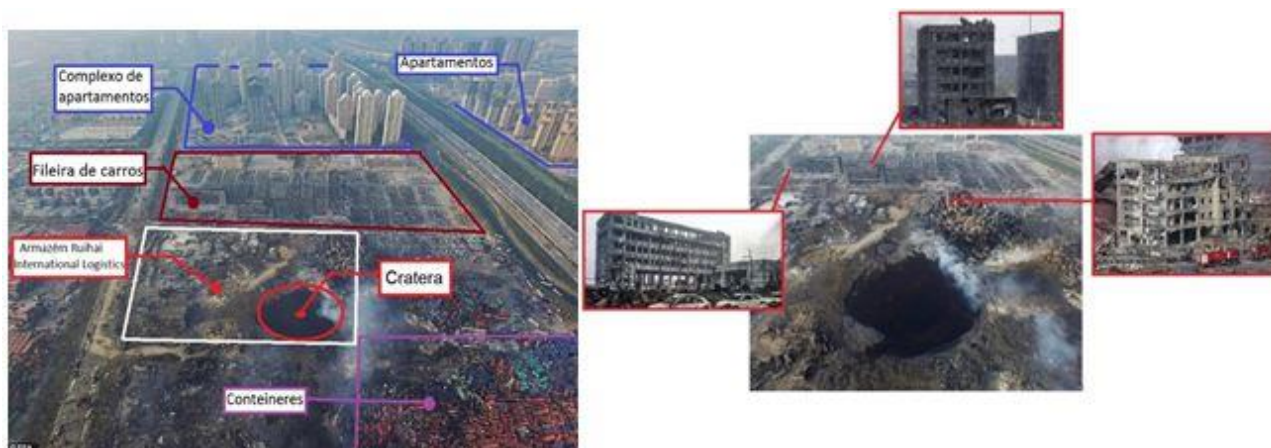


Figura 5 - (a) Localização do pátio de carros e do Complexo de apartamentos nas proximidades do *Ruihai International Logistics* após as explosões; (b) Identificação de edifícios administrativos danificados.  
Fonte: Daily Mail.

O fato de a distância entre os prédios residenciais e a localidade da explosão ser pequena é um ponto importante, pois mostra que o acidente colocou em perigo a segurança das famílias que residem naquela área.

A Fig. 5 (b) destaca os edifícios administrativos, a menos de 400 m da cratera, totalmente destruídos. Tanto os edifícios a base de tijolos quanto os edifícios emoldurados em aço foram inteiramente danificados. Os edifícios que se encontravam na área do armazém foram plenamente destruídos, não restando sequer uma estrutura erguida.

Incêndios causados pelas explosões iniciais continuaram sem controle durante todo o fim de semana, havendo, durante vários momentos, repetidas explosões secundárias. Houve a ocorrência de oito explosões no dia 15 de agosto.

Próximo à cratera, há áreas cobertas por um pó branco, possivelmente um subproduto das reações químicas, Fig. 6 (a) (b).



Figura 6(a) (b) – Subproduto formado após as explosões.  
Fonte: Daily Mail.

Após o acidente, a primeira chuva ocorreu em 18 de agosto, e uma espuma branca formou-se nas ruas e nos rios próximos, mostrada da Fig. 7(c). No dia seguinte, moradores locais postaram fotos de grandes quantidades de peixes mortos cobrindo as margens do rio Haihe, a cerca de 6 km da área da explosão, Fig. 7(d).

O acidente gerou grandes efeitos: 7.533 contêineres destruídos, 12.428 automóveis armazenados em pátios vizinhos tiveram a tinta metálica e pneus derretidos, e queima total da carcaça; dezenas de prédios

industriais e residenciais (aproximadamente 17.000 apartamentos) sofreram danos estruturais. O desastre também causou a morte de milhões de peixes; poluição no rio Haihe; morte de 173 pessoas e deixou 797 feridos. O acidente causou um *delay* na cadeia de suprimentos na China e também no exterior, ocasionando perda econômica direta de 1.1 bilhões de dólares [4,5].



Figura 7- (a) Contêineres após as explosões; (b) Carros totalmente queimados pelo calor das explosões; (c) Espuma branca formada após as chuvas; (d) Peixes mortos na margem do Rio Haihe; (e) Condomínio Vanke Haigangcheng, a 700 m do acidente, com os vidros estilhaçados e estruturas torcidas.

Fonte: Daily Mail.

### Análise Química

Foram investigadas as propriedades químicas dos principais produtos químicos presentes no pátio da companhia na hora de acidente.

O carbeto de cálcio é um sólido, de forma rochosa, altamente higroscópico. É um sal de baixa toxicidade, sendo estável quando seco; sofre autoignição a 325°C; e possui ponto de fusão de 2300°C. É incompatível com umidade, água, fortes agentes oxidantes, álcoois, ácido clorídrico e magnésio. O carbeto reage violentamente com a água liberando acetileno e hidróxido de cálcio na forma de um pó branco.



No mundo moderno, o acetileno é obtido pelo petróleo. Na China, porém, por disponibilidade de fonte fóssil, o carbeto de cálcio tornou-se a principal matéria-prima para produção de acetileno para fins químico e petroquímico.

O acetileno é um gás incolor, inflamável, de odor não agradável em virtude de suas impurezas, e é um gás de baixa bioacumulação, muito reativo com halogênios, oxigênio, cobre, mercúrio e prata, logo se exige certa distância desses produtos. Possui alto poder calorífico, o que leva a uma alta sensibilidade a condições excessivas de pressão e temperatura, podendo se decompor. Sua velocidade de queima é de 157 cm/s, próxima a do hidrogênio, e é muito maior que a da maioria dos combustíveis comuns [6]. É amplamente utilizado como combustível por ser excelente na obtenção de elevadas temperaturas e altas taxas de propagação. Sua temperatura de chama pode chegar a mais de 3.000°C quando em combustão com oxigênio puro, sendo amplamente empregado em maçaricos oxiacetilênicos para o corte e vedação metálica na indústria de soldagem e corte de metais.

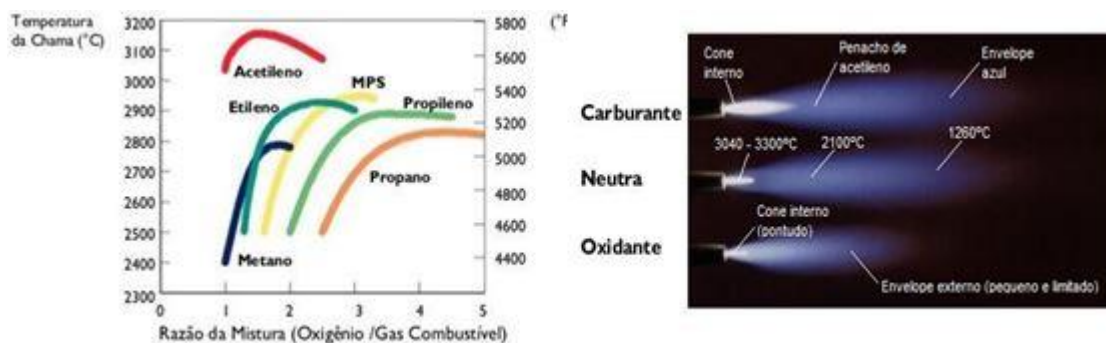


Figura 8 - (a) Relação entre a temperatura de chama em função da razão de mistura;  
(b) Representação das chamas de um maçarico oxiacetilênico.

Fonte: OLIVEIRA, Rondinelli A. (2013).

O acetileno é um combustível com ponto de fulgor muito baixo,  $-18,2^{\circ}\text{C}$ , o que justifica a sua alta inflamabilidade. O produto também possui larga faixa de inflamabilidade: LII (limite inferior de inflamabilidade) 2,5% /ar e LSI (limite Superior de Inflamabilidade) 82% /ar; LII 2,5% / oxigênio puro e LSI 97% / oxigênio puro. A combustão de acetileno é de segunda ordem, significando que a velocidade da queima aumenta com o quadrado da sua concentração.

O cianeto de sódio é um composto químico altamente solúvel em água, sendo uma substância venenosa e perigosa para o ambiente aquático. O ácido cianídrico ou cianeto de hidrogênio é um composto inflamável que pode ser encontrado tanto na forma líquida quanto gasosa, devido ao seu baixo ponto de ebulição ( $25,7^{\circ}\text{C}$ ) e grande volatilidade. É solúvel em água, álcool e éter. Os cianetos iônicos são extremamente venenosos devido à habilidade do íon  $\text{CN}^-$  se combinar com o ferro da hemoglobina, bloqueando a recepção do oxigênio pelo sangue e levando a pessoa exposta a óbito por sufocamento. A concentração de  $300\text{ mg/m}^3$  de HCN no ar pode matar um ser humano dentro de 10 a 60 minutos. Quando em contato com o ar ou exposto a agentes oxidantes torna-se altamente explosivo. O gás HCN no ar é explosivo em concentrações superiores a 5,6%, estando muito acima do seu nível de toxicidade.



A reação de polimerização do ácido cianídrico inicia-se pelo ataque nucleofílico do íon cianeto,  $\text{CN}^-$ , sobre o próprio ácido cianídrico para formar o primeiro dímero, sendo uma reação altamente exotérmica, sempre acelerada pelo calor liberado pela própria reação [7,8,9]. Ao atingir uma temperatura de  $184^{\circ}\text{C}$ , a reação resulta numa explosão [9]. O ácido cianídrico possui baixo ponto de fulgor e seus vapores podem formar uma mistura inflamável com o ar em uma faixa ampla de concentração (LII 5,5% a LII 46,5%), representando risco de explosão por si só.

O nitrato de amônio é um produto sólido, perolado, branco cristalino. Possui forte ação oxidante e, por ser muito higroscópico, requer recobrimento de seus grânulos para reduzir o empedramento e o consequente esfrelamento. É um sal inorgânico muito solúvel em água e sua solubilidade aumenta com aumento da temperatura. Decompõe-se espontaneamente em sua temperatura de fusão. Em temperaturas altas, de  $260^{\circ}\text{C}$  a  $290^{\circ}\text{C}$ , as reações de decomposição ocorrem simultaneamente, sendo autossustentada. Nesta situação, as reações se tornam muito violentas e levam à explosão.



O nitrato de potássio é um sal muito solúvel em água e insolúvel em álcool. A sua solubilidade em água aumenta com o aumento de temperatura. Não é combustível, mas ele é um oxidante forte, liberando oxigênio quando se decompõe em altas temperaturas, facilitando assim a combustão de outros materiais inflamáveis. O nitrato de sódio, a temperatura alta – entre  $550^{\circ}\text{C}$  e  $790^{\circ}\text{C}$  – alcança um equilíbrio com seu sal nitrito, liberando o oxigênio. Semelhante ao nitrato de potássio, também é considerado como um oxidante forte e se decompõe da mesma forma a uma temperatura de  $380^{\circ}\text{C}$ .





## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por volta das 22:40 h, iniciou-se, no armazém da companhia, um incêndio de grandes proporções e, alertados pelo fogo, moradores do condomínio *Haigangcheng*, nas proximidades do local, acionaram os bombeiros às 22:50 h. O fogo se propagou pela estocagem de produtos químicos, até que, às 23:30 h, uma primeira explosão ocorreu, seguida por outra explosão muito mais forte, trinta segundos depois. As explosões foram filmadas por moradores dos condomínios próximos, localizados a aproximadamente 700 m da área.

Sem qualquer informação técnica específica importante, os bombeiros utilizaram a água do mar de Bohai para tentar conter as chamas, o que acabou agravando ainda mais a situação. O depósito de *Ruihai International Logistics* é um pátio aberto (sem teto, outdoor). A violência no início de incidente provocou o rompimento de embalagem dos produtos estocados na firma. O encontro de água com carvão de cálcio estocado causou uma reação imediata, liberando acetileno em massa. O ambiente agressivo na hora contribuiu para inflamação do acetileno e levou à explosão violenta do mesmo, Fig. 3(d).

A liberação de gases e vapores inflamáveis diretamente na atmosfera levou à formação de uma nova mistura inflamável com o ar e com o oxidante gerado no ambiente. Essa mistura se dispersou no ambiente até que entrou em ignição pela ação de calor forte, quando então ocorreu uma explosão da nuvem de vapor (VCE - *Vapor Cloud Explosion*) [11]. No início do incêndio, a velocidade de chama é inferior à velocidade do som, e a mistura inflamável é gradualmente consumida. Se a velocidade de chama for alta, a mistura inflamável não consegue se mover rápido o suficiente para permitir a expansão dos produtos gasosos formados na combustão.

A velocidade de chama pode ser aumentada se a expansão da mistura inflamável e dos gases da combustão acontecer em regime turbulento. A presença de obstáculos no caminho da mistura inflamável, tal como no cenário do acidente – que continha prédios, pilhas de contêineres, carros, etc – dificulta a dispersão dos gases, ocasionando a turbulência. Se, por um lado, a mistura inflamável sofre pressão dos produtos de combustão para se deslocar para frente, por outro lado, a mistura inflamável também é pressionada pelos obstáculos para se deslocar em direção à frente de chama, disponibilizando mais reagentes e ocasionando um aumento na velocidade de queima e na taxa de combustão. Desta forma, os obstáculos ajudam a produzir um efeito de turbulência no escoamento dos gases, contribuindo diretamente para o aumento da velocidade de chama.

Quando a velocidade de chama se torna superior à velocidade do som, a combustão passa do regime de deflagração para o regime de detonação, e a explosão ocorre [11]. Produz-se, então, uma onda de choque sustentada pela combustão, que atinge valores de pressão muito elevados e de alto poder destrutivo. Além disso, esse aumento súbito na pressão é suficiente para provocar a autoignição do restante da mistura inflamável. Foi isto que aconteceu no incêndio em estudo.

Na Fig. 3(e) é possível distinguir faíscas projetadas no céu, semelhante ao efeito produzido por fogos de artifício, sugerindo a presença de explosivos sólidos. O nitrato de potássio é o agente oxidante da pólvora negra. A decomposição do nitrato em alta temperatura libera oxigênio, facilitando a combustão da pólvora, bem como a dos reagentes inflamáveis presentes no local. O nitrato de amônio é estável em temperatura ambiente, porém, na presença de calor, ele começa a se decompor e, na faixa de 260°C a 290°C, a sua decomposição é autossustentada e a reação se torna muito violenta, levando à sua explosão [10]. As faíscas de fogo aumentam com o tempo e a velocidade de fluxo dessas faíscas também aumenta, espalhando chamas para além do centro das bolas de fogo.

A Fig. 3(g) mostra bolas de fogo e a formação de nuvens em forma de cogumelo. A temperatura alta alcançada pela explosão aqueceu os gases, que sobem por estarem mais leves que o ar, carregando consigo cinzas (fuligem) e material particulado das estruturas destruídas. Ao chegar a uma altura onde a temperatura era mais baixa, a nuvem de gases e poeira se espalhou horizontalmente, criando o formato de cogumelo. As bolas de fogo arremessadas para cima e nuvens escuras observadas na Fig. 3(h) sugerem a presença/queima de combustíveis líquidos nesta fase da explosão. A fumaça preta é uma característica da combustão incompleta, pois a proporção entre oxigênio do ar/combustível neste momento não é estequiométrica, formando monóxido de carbono e fuligem. A alta temperatura local pode causar a vaporização dos combustíveis líquidos, aumentando a mistura inflamável naquele ambiente e ampliando as condições do



### VCE (*Vapor Cloud Explosion*).

Um dos líquidos inflamáveis em estoque, o tolueno, cujo LII é igual a 1,1% e LSI é 7,1 %, mesmo tendo uma pequena faixa de inflamabilidade, não é necessária alta temperatura para que o mesmo entre em ignição, devido ao seu baixo ponto de fulgor (16°C).

Ao encontrar com água, o cianeto de sódio forma ácido cianídrico, que sofre auto polimerização explosiva no ambiente quente, acompanhado pela sua decomposição, resultando num material sólido escuro e liberação de produtos gasosos [9].

Cianetos em solução ou na forma gasosa são tóxicos para seres humanos e animais, levando à morte por ingestão, inalação ou absorção pela pele. Além disso, é um grande fator de risco para a vida aquática. A morte em massa de peixes no rio Haihe (Fig. 7(d)) foi em parte consequência da formação de HCN pela dissolução de sais cianetos na água. Além disso, o grande calor produzido nas explosões pode ter aumentado a temperatura da água, o que diminuiu a solubilidade do oxigênio no rio, levando à morte dos peixes por falta de oxigênio.

A Fig. 3(i) mostra a luminosidade intensa resultante da segunda explosão. Em altas temperaturas (550°C - 790°C), os nitratos alcançam o equilíbrio com seus sais nitritos. Com isso, libera-se mais oxidante – o oxigênio – no ambiente, tornando a situação ainda mais caótica. Assim, a queima do acetileno é muito mais agressiva, pois em combustão com o oxigênio puro, a temperatura de chama do acetileno pode chegar acima de 3.300 °C com facilidade [12]. Por isso, a Fig. 3(i) é comparável a uma chama oxiacetilênica neutra (Fig. 8 (b)), na qual a combustão completa se dá no topo do cone, onde a chama tem a temperatura mais alta e demonstra maior luminosidade.

A reação (7) mostra a combustão completa do acetileno. São necessárias 2,5 partes de O<sub>2</sub> para cada parte de acetileno.



A combustão completa do acetileno se dá em 02 (duas) etapas: a combustão primária, que se comporta como a combustão incompleta do acetileno – gerando monóxido de carbono e hidrogênio, reação (8a); e a combustão secundária, com a queima dos produtos da combustão primária (CO e hidrogênio), reação (8b). A segunda explosão da Fig. 3(i) pode ter envolvido a combustão secundária do acetileno, facilitada pelo oxigênio liberado pela decomposição dos oxidantes presentes somado ao oxigênio do ar.



Plasmas térmicos são formados quando a energia cinética das colisões entre as moléculas de um gás é tão grande que chega a ser suficiente para ionizá-lo. De modo geral, altos graus de ionização são obtidos em temperaturas acima de 20.000K [13]. Todavia, em temperaturas menores, é possível obter plasmas de gases parcialmente ionizados, por exemplo, com grau de ionização de 1%, chamados de plasma frio. Isto pode ter ocorrido na segunda grande explosão, como sugere a grande luminosidade observada na Fig. 3(i).

As análises feitas até aqui sugerem que a primeira explosão resultou da combustão parcial do acetileno com o oxigênio do ar. O calor liberado ocasionou a inflamação e combustão dos solventes orgânicos, a decomposição dos nitratos e a autopolimerização do ácido cianídrico. Aliado a isso, a possível combustão completa do acetileno, tanto com o oxigênio do ar atmosférico, quanto daquele proveniente da decomposição dos nitratos, culminou na segunda explosão e uma detonação de VCE muito mais intensa que a primeira.

Testes de formação de crateras são ferramentas apropriadas para estudar os fenômenos da explosão sobre o comportamento e poder destrutivo de diferentes explosivos e a resposta dos solos e rochas no âmbito do presente tipo de carga. O mecanismo de formação de crateras é complexo e está relacionado com as dinâmicas propriedades físicas do ar, solo e interface ar/solo. Não há muita informação sobre explosões ao nível do solo e resultados apresentam um coeficiente de variação do diâmetro de cratera de cerca de 30%.

Ambrosini e Luccioni [14] apresentaram um estudo numérico sobre formação de cratera por cargas explosivas localizadas na superfície do solo. A equação (i) avalia o diâmetro aparente da cratera formada por cargas de explosão esféricas estabelecidas no chão. A variação de  $\pm 5\%$  representa as diferenças entre as propriedades do solo que poderiam ser encontrados em locais diferentes [14].

$$D(m) = 0,51 W^{\frac{1}{3}} (kg) \pm 5\% \quad (i)$$

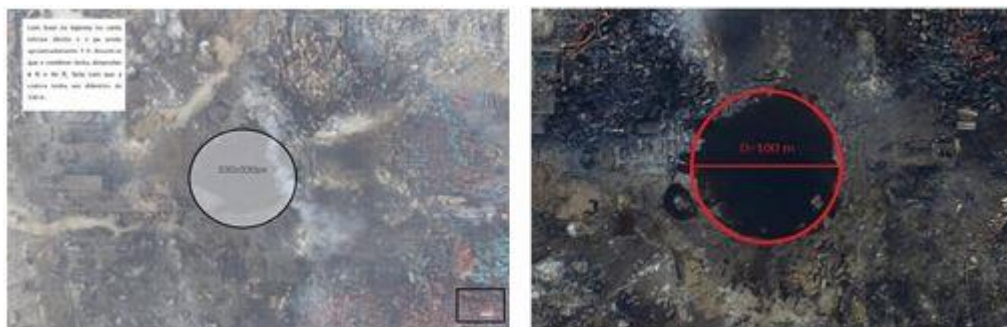
Onde:

D: Diâmetro aparente (m)

W: Massa de TNT equivalente (kg)

A partir dos valores de abalos sísmicos de 2,3 e 2,9 graus na escala Richter registrados no momento da explosão, foi calculada 430,0 toneladas de TNT equivalente para a energia sísmica liberada [3]. Com essa energia, o diâmetro aparente da cratera calculado com a equação (i) foi de 38,5 m.

Para dimensionar o diâmetro da cratera formada após as explosões, foi usada uma imagem pixelada com as devidas dimensões determinadas (Fig. 10), sendo 1 pixel aproximadamente 1 ft. Utilizando o contêiner na imagem como referência (1 contêiner igual a 8 ft x 40 ft) o diâmetro de cratera foi estimado com valor de 330 ft, aproximadamente 100,6 metros, como visto na Fig. 10(b). A energia correspondente para criar uma cratera como a do acidente, com 100 metros de diâmetro, foi estimada em 7.538,5



toneladas.

(a)

(b)

Figura 9 - (a) Imagem pixelada da cratera; (b) Determinação do diâmetro da cratera.

Fonte: Free Republic.

O TNT equivalente é uma representação que correlaciona energia liberada pelo material inflamável comum à carga de TNT em toneladas. A energia de um TNT equivalente é de aproximadamente 4,184 gigajoules [15]. O procedimento para estimar o TNT equivalente de uma explosão também pode ser aplicado ao inverso para estimativas dos danos. Para efetuar os devidos cálculos relacionados, foi utilizado o programa online SunEarthTools [16], que fornece um conjunto de ferramentas interativas, incluindo módulos que calculam posição do sol, longitude, latitude, sistemas fotovoltaicos e distâncias, sendo plotados, tanto em coordenadas cartesianas, quanto coordenadas polares. A precisão do modelo matemático utilizado pelo programa aproxima a Terra por uma esfera de raio de 6.378.137 metros, por isso, para o cálculo da distância pode haver um erro de 0,3% [16].

Os danos decorrentes da explosão se baseiam na determinação da sobrepressão lateral resultante do impacto da onda de pressão sobre um obstáculo. A Fig. 10 mostra resultados dos danos calculados em diversos pontos de referência tais como metrô, prédio comercial, condomínios etc., com o valor de sobrepressão lateral de acordo com os danos estruturais.



- ✓ Local: Prédio comercial;
- ✓ Raio a partir do local da explosão: 300m;
- ✓ Classificado como: “Provável destruição total das edificações”;
- ✓ Pressão equivale a: 68,9 kPa.

Figura 10 (a)-Prédio comercial quase completamente destruído.

Fonte: Print screen da aplicação do programa SunEarthTools, elaborada pelas autoras.



Figura 10 (b) – Estação do metrô destruído.

Fonte: Print screen da aplicação do programa SunEarthTools, elaborada pelas autoras.

- ✓ Local: Estação de metrô;
- ✓ Raio a partir do local da explosão: 500m;
- ✓ Classificado como: “Edificações de placas de aço sem estrutura demolida”;
- ✓ Pressão equivale a: 21 kPa.



Figura 10 (c) – Condomínio Vanke Haigangcheng.

Fonte: Print screen da aplicação do programa SunEarthTools, elaborada pelas autoras.

- ✓ Local: Condomínio *Vanke Haigangcheng*;
- ✓ Raio a partir do local da explosão: 700m;
- ✓ Classificado como: “Danos ocasionais as estruturas das janelas”;
- ✓ Pressão equivale a: 6,9 kPa.



Figura 10 (d) – *National Supercomputing Center of Tianjin*.

Fonte: Print screen da aplicação do programa SunEarthTools, elaborada pelas autoras.

- ✓ Local: *National Supercomputing Center of Tianjin*;
- ✓ Raio a partir do local da explosão: 900m;
- ✓ Classificado como: “Danos ocasionais as estruturas das janelas”;
- ✓ Pressão equivale a: 6,9 kPa.

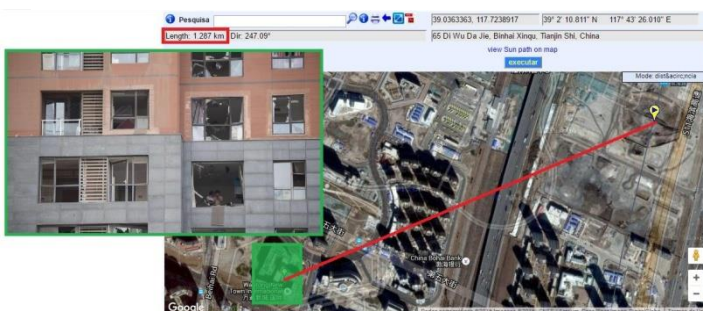


Figura 10 (e) -Condomínio *Wantong New Town International*

Fonte: Print screen da aplicação do programa SunEarthTools, elaborada pelas autoras.

- ✓ Local: Condomínio *Wantong New Town International*;
- ✓ Raio a partir do local da explosão: 1200 m;
- ✓ Classificado como: “As janelas grandes e pequenas costumam quebrar”;
- ✓ Pressão equivalente: 3,4 kPa.





- ✓ Local: *Tianjin Taida Football Club*;
- ✓ Raio a partir do local da explosão: 1.900m;
- ✓ Classificado como: “Danos estruturais menores limitados”;
- ✓ Pressão equivale a: 2,76 kPa.

Figura 10 (f) – *Tianjin Taida Football Club* destruído.

Fonte: Print screen da aplicação do programa SunEarthTools, elaborada pelas autoras.

A sobrepressão pode ser estimada pelo TNT equivalente ( $m_{TNT}$ ) e distância ( $r$ ) entre o epicentro e o ponto estudado. Com esses dados, obtém-se a distância em escala ( $Z_e$ ), a qual representa uma Lei de Escala para Exploração de Sólidos [17,18]. Para qualquer variação nos parâmetros de distância ( $r$ ) e quantidade de explosivo, desde que mantidos o tipo de explosivo e a mesma *distância em escala*, o efeito de sobrepressão será semelhante sobre obstáculo.

$$Z_e = \frac{r}{m_{TNT}^{1/3}} \quad (ii)$$

Com os valores de  $Z_e$  e da distância  $r$ , a equação (ii) pode ser modificada para obter-se a massa de TNT equivalente em função destes dois parâmetros (Tabela 3).

$$P_s = \frac{P_o}{P_a} \quad (iii)$$

Onde:

$P_s$  : Escala de sobrepressão (adimensional)

$P_o$  : Pico de sobrepressão lateral

$P_a$  : Pressão ambiente (101,3 kPa)

A tabela 1 mostra valores de sobrepressão ( $P_s$ ) calculados a partir da equação (iii):

Tabela 1 – Sobrepressão ( $P_s$ ) calculada

Distância entre epicentro /ponto estudado (m)	Sobrepressão $P_s$ (kPa)	Distância entre epicentro /ponto estudado (m)	Sobrepressão $P_s$ (kPa)
50	10,2	700	0,034
300	0,34	1200	0,017
500	0,104	1900	0,014

Fonte: Elaborada pelas autoras.

A partir destes valores de  $P_s$ , utiliza-se o gráfico da Fig. 17 para se obter os valores de  $Z_e$  para cada distância  $r$ .

Tabela 2 – Resultado obtido da Figura 3.

Raio	Distância em escala ( $Z_e$ )
50m	1,5 m/kg <sup>1/3</sup>
300m	6,3 m/kg <sup>1/3</sup>
500m	10,8 m/kg <sup>1/3</sup>

Fonte: Elaborada pelas autoras.

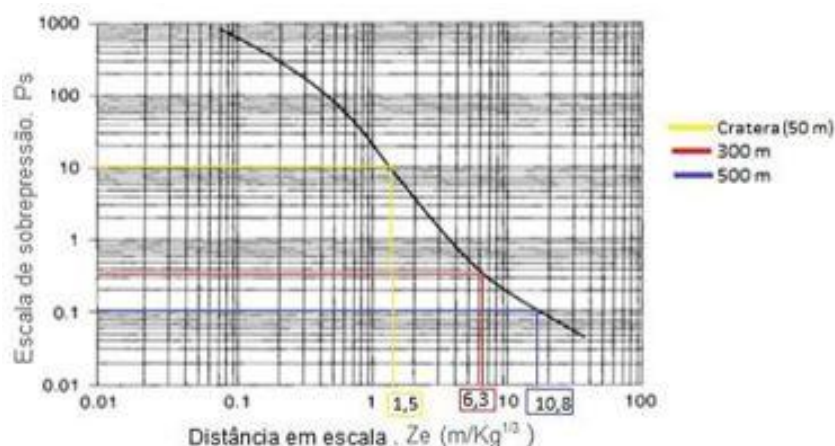


Figura 11- Relação entre distância em escala e sobrepressão.

Fonte: CROWL, Daniel. LOUVAR, Joseph. (2014)

Conhecendo-se os valores de  $Z_e$  e da distância  $r$ , a equação (ii) pode ser modificada para se obter a massa de TNT equivalente em função destes dois parâmetros. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – toneladas de TNT equivalente

Raio	Distância em escala ( $Z_e$ )	$M_{TNT}$ (ton)
50m	1,5 m/kg <sup>1/3</sup>	37,1
300m	6,3 m/kg <sup>1/3</sup>	107,9
500m	10,8 m/kg <sup>1/3</sup>	99,2

Fonte: Elaborada pelas autoras.

A massa de TNT equivalente de material inflamável na explosão é de aproximadamente 107,9 toneladas. Este valor diminui com o aumento da distância, pois existe um grande número de fatores envolvidos nos processos da explosão e nas ondas de choque geradas, fazendo-se necessárias análises contínuas de modo a permitir a identificação, em cada caso, dos fatores mais influentes, não apenas na explosão, como também na resposta da estrutura submetida a este tipo de ação. A massa de TNT é definida por:

$$m_{TNT} = \frac{\eta * m * \Delta H_c}{E_{TNT}}$$

(iv)

Onde:

- $m_{TNT}$ : massa de TNT equivalente;
- $\eta$  : eficiência de explosão empírica (adimensional);
- $m$  : massa [kg] do material inflamável;
- $\Delta H_c$  : calor de combustão do material inflamável (kJ/kg);
- $E_{TNT}$ : energia de explosão do TNT (4.686 kJ/kg).

A eficiência da explosão é empírica, sendo que a maioria das estimativas de nuvem inflamável varia entre 1% e 10%; a do acetileno é estipulada na literatura em 15%. A tabela 4 mostra o calor de combustão do acetileno e do ácido cianídrico, e os resultados dos cálculos de massa de cada material equivalente a 107,9 toneladas de TNT:

Tabela 4 – calor de combustão dos materiais inflamáveis.

Composto	Calor de combustão (kJ/kg)	Massa de material inflamável (kg)
Acetileno	-49.90,8	67,54 x 10 <sup>3</sup>
Ácido cianídrico	-24.600,0	205,54 x 10 <sup>3</sup>

Fonte:Elaborada pelas autoras.

Deve-se levar em consideração que os valores são obtidos no epicentro da explosão e o método de TNT equivalente, pelos danos causados a uma certa distância desse epicentro.

A empresa *Ruihai International Logistics* se encontra numa área de bastante movimentação de pessoas devido à grande quantidade de apartamentos localizados nas proximidades. As leis chinesas delimitam uma distância mínima segura de locais de armazenamento de produtos químicos perigosos a pelo menos 1 km de prédios públicos/residenciais e meios de transporte. Porém, num raio de 600 m haviam 3 áreas residenciais. A população concentrada na área e o horário de exposição – tarde da noite – tiveram marcante papel no grande número de feridos e mortos. A importância de um estudo sobre localização e da implementação de armazéns de produtos químicos é essencial para que ocorrências de acidentes ou incidentes não tragam risco nem envolvam a população local. Quando são negligenciadas as propriedades físicas e químicas dos produtos químicos armazenados, os efeitos e consequências de incêndios, explosões, emissão de gases tóxicos, vapores, pós e radiações ou combinações variadas desses efeitos em geral são catastróficos.



Figura 12 - Localização do pátio de carros e do Complexo de apartamentos nas proximidades do *Ruihai International Logistics*.

Fonte: The New York Times.

Segundo a Administração Estatal de Indústria e Comércio, a empresa operava ilegalmente, sem uma licença para lidar com produtos químicos perigosos, não tendo a certificação correta. A empresa teve problemas durante uma inspeção de segurança, dois anos antes do acidente em estudo, onde havia violação dos padrões de embalagens, e também fora adicionada à uma lista de empresas com “funcionamento de forma anormal” pelo Tianjin Zona Franca de Mercado e Comissão Reguladora de Qualidade em Julho. Autoridades ainda afirmaram que os padrões ambientais atendiam aos requisitos mais básicos e que havia planos de contingência para evitar a formação de gases perigosos ou o vazamento de contaminantes em caso de chuva [4].

As quantidades e tipos de produtos perigosos estocados eram muito superiores às permitidas pela legislação local. Muitos produtos como os encontrados na empresa *Ruihai International Logistics* não poderiam ser armazenados nem manuseados no mesmo ambiente, pois em caso de vazamento acidental (face à possível ruptura de embalagens por impacto ou calor, por exemplo) de um ou mais desses produtos, o produto da embalagem aberta poderia entrar em reação química violenta com material de combate ao fogo usado na hora, ou poderiam reagir entre si descontroladamente, devido à sua instabilidade no ambiente. As consequências seriam desastrosas. O uso de água para combate ao fogo envolvendo reagentes químicos foi uma grande falha. A reação violenta de carbeto de cálcio com água gerou o combustível acetileno, o que é



um fator agravante e contribuiu para a dimensão de acidente.

Outro aspecto relevante que teria levado ao acidente foi a suspeita de que ocorria armazenagem irregular na área da companhia. Quantidades muito superiores às permitidas pela legislação local de produtos tóxicos, como o NaCN, eram estocadas pela empresa.

Após o acidente, tornou-se evidente a negligência por parte da empresa *Ruihai International Logistics* diante das obrigações e deveres que os responsáveis pelo armazém de produtos perigosos deveriam ter. Dentre outras ações, a empresa deveria ter fornecido treinamento aos seus funcionários sobre o manuseio e armazenagem dos produtos perigosos, tendo cuidado especial com as incompatibilidades entre eles; disponibilizado aos funcionários da empresa, bombeiros e autoridades locais as informações sobre os riscos e periculosidade dos reagentes estocados, além de manter as fichas de segurança dos produtos químicos em local acessível e de fácil visualização; realizado o controle periódico do estoque e implementado um plano de emergência. Todos os requisitos de segurança deveriam, e devem ser incluídos já na montagem do armazém e mesmo os pequenos detalhes deveriam ter sido previstos no projeto inicial.

## CONCLUSÃO

O acidente em Tianjin despertou os olhares do mundo para a segurança no armazenamento de produtos químicos. Apesar de as legislações e normas atuais a respeito de atividades que envolvem produtos químicos perigosos serem mais detalhadas e exigentes, a negligência e o despreparo técnico ainda representam um grande fator de risco para a indústria química.

Tamánhas foram as explosões e a destruição ao redor causadas pelo acidente que ali ocorreu. As perdas e os estragos foram incalculáveis. O Porto de Tianjin, sendo um dos mais importantes do mundo, teve sua cadeia de suprimentos afetada, dificultando a circulação de bens, por meses ou anos. A área contaminada pelos produtos químicos deve passar por um processo de descontaminação. Fábricas e empresas químicas estão sendo realocadas para minimizar o risco para a população.

Evidências de irregularidades na *Ruihai International Logistics* eram conhecidas pelos Órgãos Fiscalizadores locais e incidentes se mostravam previsíveis, face às características complexas dos materiais ali estocados e manuseados, bem como a forma irregular com que estavam armazenados.

Medidas necessárias para evitar incidentes parecidos com o ocorrido em Tianjin seriam investir em monitoramento da área de armazenagem; dar cumprimento às regulamentações vigentes; implementar uma fiscalização mais rígida por parte do Governo e das Agências Regulamentadoras; estabelecer vistorias periódicas do corpo de bombeiros; disponibilizar treinamentos específicos, tanto para os funcionários, quanto para os brigadistas do local; adaptar a disposição física do local às exigências do tipo de processo (manuseio, transporte e armazenamento); além de promover o respeito às normas básicas de segurança. Por se tratar de produtos químicos perigosos, é essencial o seu afastamento de áreas marítimas e fluviais, para evitar a possibilidade de contaminação, assim como de áreas residenciais, para a preservação da vida humana.

Por fim, reitera-se a importância de implantar e seguir fielmente as normas técnicas referentes à segurança em atividades que envolvem produtos químicos perigosos, pois o fator humano e o fator técnico caminham lado a lado. Projetar e equipar o ambiente de forma segura não serão medidas suficientes se as atividades diárias não respeitarem as condições de segurança, e vice-versa. No caso da companhia *Ruihai International Logistics*, práticas imprudentes de armazenamento e manuseio dos produtos resultaram em um acidente de grandes proporções, cujas consequências atingiram toda a comunidade local e também a economia do país.

## AGRADECIMENTO

As autoras gostariam de agradecer à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, por ter nos propiciado condições para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

[1] 3,000 tonnes of dangerous chemicals were stored at Tianjin explosion site, say police. Hong Kong Free Press. Disponível em: <https://www.theguardian.com/world/2015/aug/16/tianjin-blasts-sodium-cyanide-on-site-may-have-been-70-times-allowed-amount> Acessado em: 01/04/2016

- [2] Tianjin explosions: sodium cyanide on site may have been 70 times allowed amount. The Guardian. Disponível em: <https://www.theguardian.com/world/2015/aug/16/tianjin-blasts-sodium-cyanide-on-site-may-have-been-70-times-allowed-amount> Acessado em 30/03/2016
- [3] SCHNURR, JULIE. "Forensic Analyses of Unscheduled Blasts: August 2015 Tianjin Explosions." Consortium for Verification Technology Workshop. National Nuclear Security Administration. (2015). Disponível em: [https://cvt.engin.umich.edu/wp-content/uploads/sites/173/2015/09/10.16-14.10-TA6-Julie\\_Schnurr.pdf](https://cvt.engin.umich.edu/wp-content/uploads/sites/173/2015/09/10.16-14.10-TA6-Julie_Schnurr.pdf) Acessado em: 19/03/2016.
- [4] Huge blast at Chinese port kill 50, injure more than 700. *Reuters*. Disponível em: <http://in.reuters.com/article/china-blast-idINL5N10N4J120150813> Acessado em: 19/03/2016
- [5] Deadly Tianjin warehouse explosion: review leads to China moving chemical plants. *South China Morning Post*. Disponível em: <http://www.scmp.com/news/china/policies-politics/article/1913250/deadly-tianjin-warehouse-explosion-review-leads-china> Acessado em 19/03/2016
- [6] MILTON, B.E. KECK, J.C. "Laminar Burning Velocities in Stoichiometric Hydrogen and Hydrogen-Hydrocarbon Gas Mixtures". *Combustion and Flame*, nº 58. (1984).
- [7] GAUSE, E. H. "Stabilization of hydrogen cyanide." *US 3049408 A*.
- [8] ANDERSEN, J. L. ANDERSEN, T. FLAMM, C. et. al. "Navigating the Chemical Space of HCN Polymerization and Hidrolisis: Guiding Graph Grammars by Mass Spectrometry data". *Entropy*. (2013).
- [9] GAUSE, E. H. MONTGOMERY, P. D. "Hydrogen Cyanide Stability and Heat of Polymerization". *Journal of Chemical and Engineering Data*. Vol. 5, No.3. (1960).
- [10] "Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate". Societé Française de Chimie. Disponível em: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Guiochon%20VO/decompositionVO.htm> Acessado em: 30/03/2016
- [11] "Guidelines for evaluating the characteristics of vapor cloud explosions, flash fires, and BLEVEs". New York, NY: Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, 1994.
- [12] CARSON, P. MUMFORD, C. *Hazardous Chemicals Handbook*. Second Edition, 2002. Butterworth Heinemann
- [13] MITCHNER, M. KRUGER, CHARLES. H. Jr. *Partially Ionized Gases*. John Wiley and Sons, 1992.
- [14] AMBROSINI, DANIEL. LUCCIONI, BIBIANA. "Craters produced by large-scale explosions". *Mecânica Computacional*, Vol. XXVII. Págs. 1801-1821. Novembro. (2008).
- [15] CROWL, DANIEL A. LOUVAR, JOSEPH L. *Segurança de Processos Químicos - Fundamentos e Aplicações*. LCT – Grupo GEN. (2015).
- [16] Software online SunEarth tools. Disponível em: [http://ww.sunearthtools.com/dp/tools/pos\\_earth.php?lang=pt](http://ww.sunearthtools.com/dp/tools/pos_earth.php?lang=pt)
- [17] HOPKINSON, B. "British Ordnance Board Minutes". (1915).
- [18] CRANZ, C. *Lehrbuch der Ballistik*. Springer-Verlag, Berlin. (1926).
- [19] OLIVEIRA, RONDINELLI A. "Desempeno à chama". 2013. Disponível em <https://pt.slideshare.net/rondinellivoith/desempeno-com-chama-caldeiraria-industrial>. Acessado em 03/05/2016.