

Redução da emissão de compostos orgânicos voláteis em uma indústria petroquímica – um estudo de caso

Dirceu de Oliveira Martins*, José Geraldo A. Pacheco Filho**

Resumo

Compostos orgânicos voláteis (COVs) estão entre os poluentes mais comuns do ar emitidos pelas indústrias químicas, petroquímicas e de processamento de petróleo. Os COVs são uma das principais fontes de reações fotoquímicas ocorridas na atmosfera, que formam o ozônio e outros oxidantes e compostos tóxicos que causam riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Neste trabalho foram estudados métodos de redução de emissão de COVs numa planta industrial. A área de armazenamento estudada possui 10 tanques de matérias-primas e produtos constituídos de compostos de hidrocarbonetos orgânicos voláteis, tais como benzeno e tolueno, entre outros. Os resultados mostraram uma redução de 96,8% a 98,3% das emissões pelo uso de tetos flutuantes internos, em tanques de teto fixo, e a eficiência na recuperação de COVs ficou num intervalo entre 96,8% e 97,9%, com o sistema de absorção-adsorção.

Palavras-chave: COVs, emissões, tanques, prevenção da poluição.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável não será atingido apenas com legislações ambientais severas ou com ações que priorizem somente o controle e tratamento de efluentes, pois, dessa maneira, apenas estaríamos transferindo os poluentes de um meio receptor

Abstract

Volatile Organic Compounds (VOCs) are common air pollutants emitted from chemical, petrochemical and petroleum units. VOCs are one of the main sources of photochemical reactions in the atmosphere, leading to ozone production in troposphere that affects human health and environment. In this work is evaluated the VOC control technology adopted in an industrial plant. The storage tank area has 10 tanks including raw material and others volatile organic hydrocarbons compounds. The use of internal floating roof in tanks resulted in emissions reduction from 96.8% to 98.3%. The use of a volatile recovery unit resulted in VOC recovery efficiency between 96.8% and 97.9%.

Key words: Volatile organic compounds, emissions, tanks, pollution prevention.

para outro. Temos de entender quais as verdadeiras causas da poluição, que, segundo a visão ambientalista, nada mais é do que uma baixa eficiência no aproveitamento das matérias-primas dos processos produtivos. Portanto, temos de repensar a eficiência dos processos de fabricação, os tipos de matérias-primas, os desperdícios energéticos e materiais, o reaproveitamento de resíduos e subprodutos, como oportunidades de negócios, alterando o paradigma atual, de controle, para prevenção da poluição. O armazenamento dos hidrocarbonetos voláteis constitui-se num dos focos de impacto ambiental mais relevante na indústria de petróleo e petroquímica. Nessas indústrias, as principais emissões de

* Mestre em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo pela Escola Politécnica/ UFBA; Especialização em Engenharia Petroquímica CENPEQ/PETROBRÁS/ UFRJ; Engenheiro Químico do CRA – Centro de Recursos Ambientais da Bahia. dirceu@cra.ba.gov.br

** Dr. em Engenharia Química/ Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Engenharia Química; Programa de Tecnologias Limpas, TECLIM da Universidade Federal da Bahia, Departamento de Hidráulica e Saneamento/ UFBA. gera@ufpe.br

COVs, estão relacionadas à carga, descarga e armazenamento. Esse aspecto assume uma dimensão muito maior quando se trata de substâncias de alta toxicidade e periculosidade (KIPERSTOK; BRADLEY, 2002).

Nos Estados Unidos, o próprio órgão ambiental federal, Environmental Protection Agency – EPA, elabora métodos reconhecidos mundialmente para o cálculo e controle das emissões atmosféricas durante as operações de carga e descarga de caminhões-tanque, vagões-tanque e embarcações, assim como exige a utilização desses métodos por parte das empresas. Países da comunidade europeia também aplicam os métodos americanos, além de desenvolverem tecnologias próprias de controle e recuperação de COVs (CONCAWE, 2002).

As emissões provenientes dos tanques de armazenamento de produtos químicos industriais representam um dos pontos de perdas de uma empresa, com impactos sobre o meio ambiente, nos meios físicos (emissões de COVs com perda de qualidade do ar), nos meios bióticos (emissões de COVs com danos à flora e fauna), e nos meios antrópicos (exposição das pessoas aos hidrocarbonetos) (MARTINS, 2004).

As emissões dos tanques dependem do projeto de construção, da movimentação de produtos e da meteorologia local. Tanques de teto fixo, sem nenhum controle, terão maiores emissões que os tanques de teto flutuante. Por outro lado, tanques de teto flutuante com selo secundário e controle de selagem do teto terão menores emissões que aqueles com selagem única e sem controle da selagem do teto. Altas movimentações e climas mais quentes produzem maiores emissões (JORDAN e outros, 1990). As duas maiores fontes de emissões em tanques de teto fixos são as perdas por respiração e por movimentação. A redução de emissões em tanques de teto fixo pode ser conseguida pela sua conversão em um teto flutuante e instalação de selos para minimizar a evaporação do produto estocado. A conversão permite reduções de 60% até 99% nas emis-

sões, dependendo do tipo de teto e selos instalados, e do tipo de líquido orgânico estocado (JORDAN e outros, 1990; ENVIRONMENTAL..., 1997). O projeto do tanque de teto flutuante externo considera que o principal mecanismo de emissão é a evaporação

através do sistema do selo e das aberturas e conexões no teto (perdas permanentes de estocagem), e a evaporação do líquido aderido ao costado do tanque acima do teto, que fica exposto ao ambiente quando o nível diminui (perdas de retirada). Nos tanques de teto flutuante, as emissões podem ser minimizadas pela instalação de selos duplos e maior controle de perdas pe-

las aberturas e conexões. A conversão de tanque flutuante externo para flutuante interno também é vantajosa. Em qualquer tipo de tanque pode ser instalado um sistema de captação e recuperação ou destruição dos vapores emitidos (MARTINS, 2004; SIEGELL, 1995).

Compostos orgânicos voláteis (COVs) constituem uma ampla faixa de substâncias tóxicas, que incluem hidrocarbonetos, olefinas, aromáticos e moléculas contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênio, e cuja pressão de vapor, na temperatura ambiente, é maior que 0,01 psia (0,0007 atm) e ponto de ebulição de até 260° C (HUNTER; OYAMA, 2000). A maior parte dos compostos orgânicos com menos que 12 átomos de carbono são considerados COVs. O efeito dessas substâncias na saúde humana vai desde a simples náusea até sérios riscos e, por isso, a regulação deve ser estabelecida para limitar as emissões. Eles são emitidos praticamente de todas as fontes de uma indústria de forma direta ou indireta.

As emissões de COVs, por si mesmas são importantes pelas variedades de efeitos, tais como efeitos tóxicos ou carcinogênicos diretos, como o benzeno (HEINSOHN; KABEL, 1999; CONCAWE, 1998). Os COVs na atmosfera combinam com óxidos de nitrogênio na presença da luz solar, formando ozônio, um oxidante que tem efeitos nocivos sobre plantas e animais, e também nitrato de peroxiacetila (PAN), causando o chamado "smog fotoquímico"

(MARTINS, 2004). A USEPA define COVs como qualquer composto de carbono que participa de reações fotoquímicas na atmosfera. Essa definição exclui vários compostos: na lista mais recente de COVs, da EPA, foram excluídas algumas substâncias por sua baixa reatividade fotoquímica, tais como metano, etano, acetona, material particulado, carbono ligado a metal, CO e CO₂, entre outros (ENVIRONMENTAL..., 1999).

Numerosos estudos sobre epidemiologia da poluição do ar (LIPFERT; WYZGA, 1995) mostram associações entre mortalidade prematura e concentrações de poluentes bem abaixo dos padrões de qualidade do ar. É difícil, contudo, interpretar os dados e formular apropriado controle público. Um fator complicador da análise é que a qualidade do ar dentro das residências, das repartições públicas, dos shoppings, das garagens subterrâneas, chamada de poluição em ambientes confinados, pode ser mais importante do que a qualidade do ar no ambiente aberto (HEINSOHN; KABEL, 1999).

A legislação para controlar poluentes de vapores orgânicos no ar tem sido tema de debate no mundo inteiro. Nos padrões de qualidade do ar ambiente, apresentado pela USEPA, a concentração máxima de hidrocarboneto não metano, método de adsorção em filtro de carvão ativado como adsorvente, em 3 horas, é de 1,6 x 10⁻⁴ kg/m³ (0,24 ppm), não podendo ser excedida por mais que uma vez ao ano. A "Lei do Ar Limpo" dos Estados Unidos, de 1990, estabeleceu a redução das emissões de COVs que excedem ao padrão de qualidade do ar ambiente e exigiu como padrão para o ozônio o teor de 0,12 ppm (RUDDY; CARROL, 1993). Esse padrão para o ozônio sofreu revisão e foi proposto, pela Corte de Apelação do distrito de Colúmbia nos USA, como desafio, a redução da concentração média de 0,12 ppm, em 1 hora, para a média de 0,08 ppm, em 8 horas (HUNTER; OYAMA, 2000).

Recentemente, o limite de taxas de emissão de compostos orgânicos voláteis totais (TOC) no abastecimento de gasolina, aprovado pela Comunidade Europeia, foi de 35 g de TOC por m³ de gasolina abastecida. Analogamente, a USEPA estabeleceu um limite de emissão de 10 g de TOC/m³. O padrão Alemão TA – Luft, a mais rigorosa legislação conhecida para emissão de gasolina, foi estabelecido com limite de 150 mg de TOC (excluindo-se o

metano) por m³ de produto carregado (KHAN; GHOSHAL, 2000). A legislação europeia, em seu documento "European Directive 94/63/EC", sobre controle de emissões de COVs, exige a instalação de sistemas de controle de emissão durante o carregamento de gasolina em caminhões, vagões e em terminais marítimos que operam com barcaças. A lei é aplicada para terminais cuja capacidade de carga seja superior a 150.000 toneladas de gasolina por ano (CONCAWE, 2002).

No Brasil, por meio da Resolução CONAMA nº 03/90, são estabelecidos os padrões nacionais de qualidade do ar para ozônio, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, material particulado, fumaça e partículas inaláveis. Contudo, a legislação brasileira não estabelece limites para taxas de emissão de COVs.

Torna-se necessário, portanto, que todos os esforços sejam tomados para se evitar que poluentes sejam liberados para o meio ambiente, o que atende ao Princípio da Prevenção: "é mais barato e mais efetivo prevenir o dano ambiental do que tentar administrá-lo ou remediar a situação" (GREEN PEACE, 2002).

Existem várias estratégias de controle de emissão de COVs. A mais desejável é melhorar o processo, de modo a minimizar a emissão, atuando na fonte. Essas técnicas são classificadas, basicamente, em dois diferentes grupos: o de controle na fonte e de tecnologia adicional de controle. No primeiro grupo, o controle de emissões de COVs é alcançado pela modificação do equipamento de processo, matéria-prima, e ou mudança de processo, enquanto que, no outro grupo, tem de ser adotado um método adicional de controle para regular a emissão. Embora o controle na fonte possa ser mais efetivo e eficiente, sua aplicabilidade é limitada, pois nem sempre é possível modificar o processo e/ou o equipamento. As técnicas do segundo grupo são classificadas em dois subgrupos, nominalmente as de destruição e de recuperação de COVs (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Neste trabalho foram estudados métodos de redução de emissão de COVs numa planta industrial, através de tecnologias de redução na fonte e de recuperação de COVs com um sistema de absorção-adsorção.

METODOLOGIA

O estudo de caso faz uma avaliação das emissões de COVs oriundas do parque de armazenamento de uma empresa petroquímica. A área de armazenamento possui tanques de matérias-primas e produtos constituídos de compostos de hidrocarbonetos orgânicos voláteis, tais como benzeno e tolueno, entre outros. Essa área de armazenamento de hidrocarbonetos fica localizada próxima dos prédios administrativos, laboratório, refeitório e sala de controle das unidades de processo, locais da empresa mais atingidos pelas emissões de COVs provenientes dos tanques.

Foram estimadas as taxas de emissões de COVs dos tanques da área de armazenamento do estudo de caso, devido à movimentação e respiração dos tanques, tomando-se como referência os anos de 2001 e 2002. As etapas desenvolvidas foram: consulta e análise de documentação técnica necessária aos cálculos das emissões; levantamento da informação pertinente no campo: informações e identificação técnica de cada tanque, diâmetro, altura, capacidade e composição dos líquidos armazenados; informação do tipo de teto do tanque: fixo, flutuante interno, flutuante externo; informações dos meses de operação dos tanques durante o ano; quantificação volumétrica dos produtos estocados em cada tanque de acordo com o tipo de líquido; levantamento dos dados meteorológicos da região de Camaçari; organização do banco de dados em planilhas para entrada no programa TANKS-4.0, para cálculo da estimativa de emissões.

As estimativas de emissões dos poluentes compostos orgânicos voláteis (COVs) foram realizadas com o uso do programa TANKS 4.0. As equações básicas do software foram desenvolvidas pela API e os fatores de emissões dos poluentes obedecem ao que determina The Air Pollution (AP) 42-Section 7.1 (ENVIRONMENTAL..., 1997). O programa permite estimar as emissões de tanques de armazenamento de líquidos orgânicos, petróleo e derivados.

A unidade industrial do estudo de caso estabeleceu um plano de controle de emissões, contemplando modificações no sistema de selagem de alguns tanques de teto fixo, convertendo-os em tanques de teto flutuante interno. Essa modificação de equipa-

mentos permitiu maior movimentação de produtos com menor emissão, quando comparado com o tanque de teto fixo.

A modificação dos equipamentos não eliminou totalmente as emissões dos tanques, tendo sido implantada uma alternativa de controle: a instalação de uma Unidade de Recuperação de Voláteis – URV, da John Zink, do tipo Adsorção-Absorção (A-A), para processar a corrente de hidrocarbonetos em mistura com ar.

O sistema utiliza duas tecnologias principais. Primeiro, os vapores de hidrocarbonetos são removidos em sua quase totalidade, através de adsorção em vasos de carvão ativado, regenerados a vácuo, e o gás residual, em quantidades mínimas, é lançado na atmosfera.

Enquanto um vaso de adsorção está operando, o outro está em regeneração. Válvulas de controle automático alternam os vasos de adsorção entre as etapas de adsorção e regeneração, de tal modo que um vaso esteja sempre em operação contínua. Existem analisadores que monitoram os teores de hidrocarbonetos na entrada e saída do vaso de adsorção.

A segunda tecnologia consiste na absorção em fase líquida dos vapores de hidrocarbonetos e sua recuperação como produto líquido (JOHN ZINK, 2002).

RESULTADOS

Baseando-se nas análises comparativas das tecnologias com os seus impactos, a escolha da tecnologia para o controle de COVs do estudo de caso contido neste trabalho foi focada nas seguintes premissas: minimização de emissões com ações de medidas de controle na fonte e implantação de tecnologia adicional para recuperação com reuso da corrente. Com essas premissas as tecnologias de controle por destruição dos COVs foram, portanto, descartadas.

A sistemática utilizada para a minimização de emissões na fonte do estudo de caso compreendeu o levantamento do inventário das emissões para a atmosfera de todas as áreas de tanques de armazenamento. A área prioritária escolhida apresentou maiores emissões de compostos voláteis e fica localizada mais próxima de prédios administrativos. Nessa

área, os tanques de teto fixo com produtos de maiores pressões de vapores e os de teto fixo de maiores capacidades foram modificados para tanque de teto flutuante interno, para a redução da emissão.

A redução das emissões pela modificação dos tanques de teto fixo permitiu a instalação de um sistema de recuperação de voláteis, provenientes de todos os tanques de tetos fixos e flutuantes internos da área de armazenamento, com menor capacidade da que seria necessária se as modificações nos tanques não tivessem ocorridas, o que reduziu o custo de investimento.

A tecnologia escolhida, que pareceu ser a mais adequada, foi a adsorção dos COVs em carvão ativado, com regeneração a vácuo e subsequente absorção, baseando-se nos seguintes pontos:

1. O interesse no reuso da corrente recuperada, que passou a compor a carga de uma unidade;
2. A possibilidade da localização da unidade de recuperação dos voláteis próxima aos tanques, reduzindo os custos de investimento, com a utilização de menores dutos de gases, desde os tanques até à unidade de recuperação;
3. A disponibilidade de utilidades como energia, vapor, ar de instrumento, ar de serviço, nitrogênio etc., e de uma estabelecida sistemática de manutenção sofisticada, permitindo controles de instrumentação avançada, requerida pela unidade;
4. A eficiência do processo de adsorção maior que o de condensação e, ainda, pelo menor custo de operação;
5. O problema do custo alto da membrana, a dificuldade de disposição do resíduo de membrana e a seletividade da mesma na separação por membrana;
6. O tempo de vida útil do carvão ativado é de 12 anos (informações do fabricante) e, após a remoção dos hidrocarbonetos com vapor, fica praticamente inerte, facilitando sua disposição.

Dentro das tecnologias de controle de destruição, a incineração poderia ser usada, caso não houvesse o interesse no reuso da corrente. Entretanto, para o caso específico, a localização de um sistema de incineração próxima a uma área de tanques traria riscos

de incêndio, razão pela qual foi descartada, e, também, por apresentar custos operacionais maiores com a queima de combustível auxiliar.

Modificação de tanques

O estudo de caso mostra que a modificação de tecnologia dos tanques, de teto fixo para tanques de teto flutuante interno, interligada com o sistema de recuperação de voláteis por adsorção em carvão

ativado e reuso da corrente no processo de produção, apresenta como vantagens: minimiza as emissões atmosféricas, maior aproveitamento da matéria-prima, menores impactos ambientais e menores custos de operação. Isso resulta num processo de produção mais limpo, quando comparado com as tecnologias fim-de-tubo (MARTINS, 2004).

As perdas por emissões em tanques de teto fixos são as perdas por respiração e por movimentação. Nos tanques de teto flutuante externo é considerada a emissão por evaporação, através do sistema do selo e das aberturas e conexões no teto (perdas permanentes de estocagem), e a evaporação do líquido aderido ao costado do tanque acima do teto, que fica exposto ao ambiente quando o nível diminui (perdas de retirada). Os resultados das estimativas de emissões de COVs, do ano de 2001, calculados pelo programa TANKS 4.0 são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 1-A e 1-B, para os tanques de teto fixo e flutuante, com o total em libras por ano e em tonelada por ano.

As emissões totais de hidrocarbonetos dos tanques de armazenamento de produtos e matérias-primas, em 2001, foram de 184,37 t, sendo 102,51 t nos quatro tanques de teto fixo e 81,86 t em cinco tanques de teto flutuante. As Tabelas 1-A e 1-B, mos-

O estudo de caso mostra que a modificação de tecnologia dos tanques, de teto fixo para tanques de teto flutuante interno, interligada com o sistema de recuperação de voláteis por adsorção em carvão ativado e reuso da corrente no processo de produção, apresenta como vantagens: minimiza as emissões atmosféricas, maior aproveitamento da matéria-prima, menores impactos ambientais e menores custos de operação. Isso resulta num processo de produção mais limpo, quando comparado com as tecnologias fim-de-tubo (MARTINS, 2004).

Tabela 1 - A
Emissões dos tanques de teto fixo do programa TANKS - 2001

Teto fixo	Período	Produto	Movimentou m³/ano	Perdas (lb/ano)			Perdas t/ano
				Mudança de nível	Respiração	Total	
2	Jan - Dez	Nafta média	39.664,93	41.468,73	32.287,00	73.755,73	33,46
6	Jan - Jul	Gasolina	60.253,88	84.523,54	36.659,35	121.182,89	54,97
8	Jan, Mar - Dez	Tolueno	53.922,34	19.130,43	2.685,47	21.815,90	9,90
10	Jan - Dez	C ₆ reformado	43.375,09	6.041,52	3.198,68	9.240,20	4,19
Totais dos tanques de teto fixo			197.216,24	151.164,22	74.830,50	225.994,72	102,51

Tabela 1 - B
Emissões dos tanques de teto flutuante externo e interno do programa TANKS - 2001

Teto flutuante	Período	Produto	Movimentou m³/ano	Perdas (lb/ano)					Perdas t/ano
				Selos extre	Retirada	Conexões	Junções	Total	
1A (α)	Jan - Dez	Nafta bruta	887.918,88	82.225,12	278,60	59.919,74	0,00	142.423,46	64,60
1B (α)	Jan - Dez	Gasolina	243.771,00	13.471,00	93,62	9.955,45	0,00	23.520,07	10,67
2A (β)	Nov - Dez	Nafta bruta	113.229,82	3.566,52	244,09	4.240,62	3.856,76	11.907,99	5,40
5 (β)	Jan - Dez	C ₆ - C ₇	25.581,75	810,28	30,19	527,79	432,44	1.800,70	0,82
7 (β)	Jan - Jul	BTEX	22.912,31	354,03	34,46	280,81	155,16	824,46	0,37
Totais dos tanques flutuantes			1.293.413,76	100.426,95	680,96	74.924,41	4.444,36	180.476,68	81,86

Selos de extre = selos de extremidade do teto flutuante (Rim seals); Retirada (withdrawal); Conexões = conexões do teto flutuante (deck fitting); Junções = junções das placas do teto flutuante (deck seam); (α) - Tanque de teto flutuante externo; (β) - Tanque de teto flutuante interno.

tram que as emissões de voláteis são maiores nos tanques de teto fixo que nos tanques de tetos flutuantes, embora aqueles tanques apresentem menores movimentações de líquidos.

Os resultados das estimativas de emissões em 2002, calculados pelo programa TANKS 4.0, são

apresentados, respectivamente, nas Tabelas 2-A e 2-B, para os tanques de teto fixo e flutuante, com o total em libras por ano e em tonelada por ano.

As emissões totais de hidrocarbonetos dos tanques de armazenamento de produtos e matérias-primas, em 2002, foram de 212,58 t, representando um

Tabela 2-A
Emissões dos tanques de teto fixo, obtidos do programa TANKS -2002

Teto fixo	Período	Produto	Movimentou m³/ano	Perdas (lb/ano)			Perdas t/ano
				Mudança de nível	Respiração	Total	
2	Jan - Dez	Nafta média	56.615,01	58.300,07	29.850,43	88.150,50	39,98
8	Jan - Dez	Tolueno	43.939,00	15.634,18	2.720,81	18.354,99	8,33
10	Jan - Dez	C ₆ reformado	43.375,09	5.991,42	2.598,86	8.590,28	3,90
Totais dos tanques de teto fixo			143.929,10	79.925,67	35.170,10	115.095,77	52,21

Tabela 2-B
Emissões dos tanques de teto flutuante externo e interno, obtidos do programa TANKS -2002

Teto flutuante	Período	Produto	Movimentou m³/ano	Perdas (lb/ano)					Perdas t/ano
				Selos extre	Retirada	Conexões	Junções	Total	
1A (α)	Jan - Dez	Nafta bruta	573.007,53	69.535,77	179,79	51.377,52	0,00	121.093,07	54,93
1B (α)	Jan - Dez	Nafta bruta	244.412,99	59.617,24	81,44	44.760,67	0,00	104.459,35	47,38
2A (β)	Jan - Dez	Nafta bruta	722.803,11	20.367,84	1.558,18	24.217,53	22.025,36	68.168,91	30,92
2B (β)	Abr - Dez	Nafta bruta	460.857,02	15.022,33	215,48	17.861,68	16.244,84	49.344,32	22,38
5 (β)	Jan - Dez	C ₆ - C ₇	20.252,22	804,88	23,90	524,27	429,56	1.782,61	0,81
6 (β)	Fev - Dez	Gasolina	113.583,82	3.156,35	53,38	1.117,20	2.986,59	7.313,56	3,32
7 (β)	Jan - Dez	BTEX	29.220,15	599,37	43,94	475,42	262,68	1.381,42	0,63
Totais dos tanques flutuantes			2.164.136,84	169.103,78	2.156,11	140.334,29	41.949,03	353.543,24	160,37

Selos de extre = selos de extremidade do teto flutuante (Rim seals); Retirada (withdrawal); Conexões = conexões do teto flutuante (deck fitting); Junções = junções das placas do teto flutuante (deck seam); (α) - Tanque de teto flutuante externo; (β) - Tanque de teto flutuante interno.

aumento de 15,30% nas emissões, em comparação com o ano de 2001.

Entretanto, a movimentação de líquidos representou um aumento de 54,84%. Isso se deve, principalmente, pela mudança da selagem do tanque 6, que era tanque de teto fixo, e das modificações de selagem dos tanques 2 A e 2 B. Essas modificações permitiram maior movimentação de líquidos no ano, com uma emissão de voláteis ligeiramente maior que o ano anterior. A movimentação de nafta bruta representou 86,7% da movimentação total e contribuiu com 73,20% das emissões de voláteis para o meio ambiente.

Das emissões de nafta bruta, 34,25% foram dos tanques 2 A e 2 B, que foram convertidos em tanques de teto flutuante interno, e 65,75% das emissões foram dos tanques 1 A e 1 B, que são tanques de teto flutuante externo. Os tanques 1 A e 1 B, de teto flutuante externo, não estão interligados com a URV.

Tabela 3
Emissões dos tanques de teto flutuante interno obtidos do programa TANKS - 2002

Teto flutuante interno	Período	Produto	Movimentou m³/ano	Emissões t/ano
2 A	Jan - Dez	Nafta bruta	722.803,11	30,92
2 B	Abr - Dez	Nafta bruta	460.857,02	22,38
6	Fev - Dez	Gasolina	113.583,82	3,32
Totais dos tanques			1.297.243,95	56,62

A Tabela 3 mostra a movimentação dos tanques com suas estimativas de emissões ocorridas em 2002, após a modificação da selagem. Esses tanques originalmente eram de teto fixo e foram modificados, em 2001, com a instalação de um teto flutuante interno, para possibilitar o armazenamento de produtos mais voláteis.

A Tabela 4 mostra uma simulação para identificar o que ocorreria nas perdas por emissões de voláteis,

Tabela 4
Estimativas das emissões dos tanques se não houvesse a modificação, obtidas do programa TANKS - 20021

Teto fixo	Período	Produto	Movimentou m³/ano	Emissões t/ano
2 A	Jan - Dez	Nafta bruta	722.803,11	1.914,09
2 B	Abr - Dez	Nafta bruta	460.857,02	1.315,13
6	Fev - Dez	Gasolina	113.583,82	104,45
Totais dos tanques			1.297.243,95	3.333,67

considerando-se os mesmos tanques 2 A, 2 B e 6, com a mesma movimentação ocorrida em 2002 e armazenando os mesmos produtos, mas sem as modificações ocorridas na selagem, mantendo as suas características originais como tanques de teto fixo.

A conversão dos tanques de teto fixo em tanque de teto flutuante interno resultou numa emissão de 96,8% a 98,4% menor da que ocorreria com o tanque de teto fixo original. Isso comprova o referencial teórico que prevê uma redução de até 99% nas emissões com a conversão (JORDAN *et al*, 1990; ENVIRONMENTAL..., 1997).

Recuperação de compostos orgânicos voláteis

Os dados de concentração de hidrocarbonetos, na entrada e saída da Unidade de Remoção de Voláteis – URV, e a eficiência foram plotados para checar a sua distribuição. Para verificação se existia dados anômalos entre os dados da URV foram feitos testes de rejeição de dispersos, pelo Método de Dixon (BARROS NETO, 2001). Todos os valores testados estão abaixo do valor crítico da tabela, para um grau de confiança de 95%. Portanto, não existem valores anômalos e não foi feita rejeição para o cálculo do intervalo de confiança que contem a média com todos os conjuntos de dados (MARTINS, 2004).

Tabela 5
Intervalos de confiança da média populacional dos dados da URV

Intervalos com 95% de confiança	Concentração na entrada (% v)	Concentração na saída (% v)	Eficiência (%)
Limite inferior de confiança	4,99	0,11	96,8
Limite superior de confiança	5,75	0,17	97,9

Para um grau de confiança de 95%, foram calculados os intervalos de confiança que contém a média populacional para os "n" dados de concentração da entrada e da saída dos adsorvedores e da eficiência de recuperação. Pela tabela de probabilidade de distribuição t, para n = 28 e n = 27, com n graus de liberdade (BARROS NETO, 2001), encontra-se o valor de t = 2,052. Os resultados dos cálculos dos intervalos com 95% de confiança da média populacional para os dados da URV são apresentados na Tabela 5 (MARTINS, 2004):

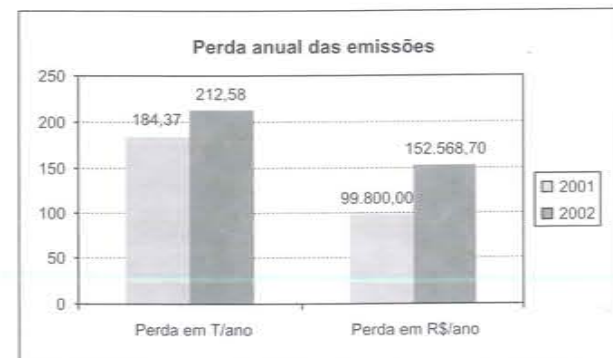
O tratamento estatístico dos dados de eficiência de recuperação dos compostos voláteis mostrou que, para um intervalo de 95% de confiança, a eficiência mínima é de 96,8% e, a máxima, de 97,9%. A eficiência máxima da recuperação atingida foi de 99,5%, o que confere com o citado na literatura, que prevê recuperações maiores que 99%, embora não tenham sido identificados trabalhos de avaliação de eficiência das tecnologias de controle na bibliografia consultada (HUNTER, 2000; JORDAN e outros, 1990; HEINSOHN; KABEL, 1999).

Assim, a eficiência média da URV considerada está entre um valor mínimo de 96,8% e o máximo de 97,9%, com 95% de confiança.

Avaliação econômica

A Figura 1 mostra a perda total de produtos e a perda financeira ocorrida pelas emissões de compostos orgânicos voláteis dos 10 tanques da área de estudo, em 2001 e 2002, considerando-se o valor da perda a preço de nafta petroquímica nos respectivos períodos.

Figura 1
Perda anual de produtos e perda financeira em 2001 e 2002

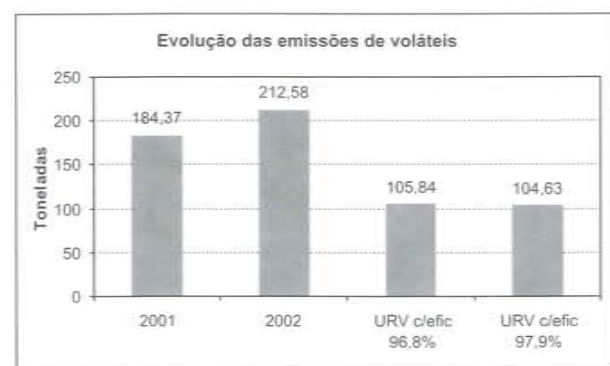


Essa figura considera a perda por emissões ocorridas nos citados períodos, estimadas pelo programa TANKS 4.0, conforme já apresentado nas Tabelas 1-A e 1-B (antes da modificação dos tanques) e 2-A e 2-B (após a modificação dos tanques).

A seguir, são utilizados os valores de eficiência da URV para simular a redução da emissão em 2002. A Figura 2 mostra a evolução das emissões voláteis, de 2001 a 2002, e o efeito simulado da redução de emissão de COVs pela URV, nas emissões dos tanques

de teto fixo e flutuante interno em 2002, considerando-se uma eficiência de 96,8% e 97,9% na recuperação das emissões dos tanques de teto fixo e teto flutuante interno. Observa-se uma redução de emissões em torno de 50%, da emissão total de 2002, quando se utiliza uma eficiência de recuperação de 96,8% e 97,9%, porque a URV está interligada somente com os tanques de teto fixo e tanques de teto flutuante interno. Os tanques de teto flutuante externo não foram interligados com a URV (MARTINS, 2004).

Figura 2
Evolução das emissões de voláteis em 2001 e 2002



A Figura 3 mostra a evolução da perda financeira devida às emissões de voláteis da área do estudo de caso e a redução dessa perda, ao ser aplicada uma eficiência de recuperação de COVs da URV, com os valores de 96,8% e 97,9%.

Observa-se uma redução na perda financeira da ordem de 50% quando se faz a simulação da URV na recuperação das emissões dos tanques no ano de 2002. A economia obtida com a URV, em 2002, seria de um mínimo de R\$ 76.608,31 a um máximo de R\$ 77.478,86.

Figura 3
Perda financeira em 2001 e 2002



CONCLUSÕES

Os tanques de teto fixo, quando convertidos em tanques de teto flutuante interno, apresentam uma sensível redução de emissões de voláteis. No estudo de caso apresentado, o tanque de teto fixo, o tanque 6, teve uma redução de 96,8% na emissão de gasolina, após a sua conversão em tanque de teto flutuante interno. Os tanques 2 A e 2 B, operando com nafta bruta, apresentaram uma redução de 98,3% do potencial de perda com a conversão para teto flutuante interno.

Os tanques 1 A e 1 B, que são tanques de teto flutuante externo, não estão interligados com a unidade de recuperação de voláteis. Eles representaram, no ano de 2002, 48,13% do total de emissões dos tanques. Esses tanques poderão ser modificados para reduzir as emissões, como a conversão em tanque de teto flutuante interno auto-suportado.

A alternativa de recuperação dos compostos orgânicos voláteis, desse estudo de caso, com a unidade de recuperação de voláteis combinando as tecnologias de adsorção e absorção, contribuiu para uma redução dos poluentes que não foram retidos pelos sistemas de selagem dos tanques e seriam lançados para a atmosfera. Essa alternativa de controle de emissão, por sua vez, contribuiu com um processo de produção mais limpo, com a minimização das emissões e o maior aproveitamento da matéria-prima, gerando menores impactos ambientais com a recuperação e reuso da corrente. Pode-se considerar que a estratégia complementar para o abatimento das emissões é a Prevenção da Poluição, quando comparada com as tecnologias de destruição. Apresenta vantagem econômica, com o maior aproveitamento da matéria-prima, induz a um processo de inovação dentro da empresa, com a minimização de emissões e a redução dos impactos provocados no meio ambiente, além da redução dos riscos de exposição das pessoas, com as possíveis implicações administrativas, civil e criminal.

REFERÊNCIAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Unicamp, 2001. 401 p.
 CONCAWE. Automotive polycyclic aromatic hydrocarbons

(PAH). Report No. 7/02. Brussels, 1998. Disponível em: <www.concawe.be>. Acesso em: 21 jun. 2003.

_____. VOC emissions from loading gasoline onto sea-going tankers in EU-15: control technology and cost-effectiveness. Report No. 6/02. Brussels, 2002. Disponível em: <www.concawe.be>. Acesso em: 21 jun. 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compilation of Air Pollutant Emissions Factors, AP-42.v. 1, Cap. 7.1: Organic liquid storage tanks. Research Triangle Park. North Carolina, Out.1997. p. 7.1-1 – 7.1-102 Disponível em: <www.epa.gov/ttn/chief/>. Acesso em: 23 mar. 2003.

_____. Storage Tank Emissions Calculation Software, Version 4.0: User's Guide to Tanks. Emission Factor and Inventory Group Emissions, Monitoring, and Analysis Division Office of Air Quality Planning and Standards, September.1999. p.1 – 87. Disponível em: <www.epa.gov/ttn/chief/>. Acesso em: 06 ago. 2002.

HEINSOHN, R. J; KABEL, R. L. *Sources and Control of Air Pollution*. Prentice Hall, 1999.

HUNTER, P.; OYAMA, S. T. *Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies*. New York: J. Wiley & Sons, 2000.

GREEN PEACE. Uma estratégia para uma América Latina livre de substâncias tóxicas. *produção limpa*. Disponível em: <www.greenpeace.gov/>. Acesso em: 11 nov. 2002.

JOHN ZINK, Company JZ. *Vapor Control Process Flow Diagram (Carbon Absorption)*. Disponível em: <www.johnzink.com>. Acesso em: 15 jul. 2002.

JORDAN, M. et al. ECE VOC Task Force. *Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources and Possibilities of their Control*. Karlsruhe, July 1990.

KHAN, Faisal I.; GHOSHAL, Alok Kr. Removal of Volatile Organic Compounds from pollute air. *Journal of Loss Prevention in the process industries*, v. 13, p. 527-545, 2000.

KIPERSTOK, A.; BRADLEY, S. P. *Ecologia Industrial e Projeto para o Meio Ambiente*. cap. 6 da Disciplina Tecnologia Limpa e Minimização de Resíduos. Curso de Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, 2002. 32 p.

LIPFERT, F. W.; WYZGA, R. E. Air Pollution and mortality: issues and uncertainties. *Journal of the Air and Waste Management Assotiation*, v. 45, p. 949-966, 1995,

MARTINS, D. O. *Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos*. 2004. 179 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, Salvador, 2004.

RUDDY, E. N.; CARROL, L. A. Select the best VOC control strategy. *Chemical Engineering Progress*, v. 7, p. 28, July 1993.

SIEGEL, J. H. Control VOC emissions. In: *Chemical Engineering*, August 1995. p. 77-80