



**“COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DA CETESB
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO CONFORMIDADE
AMBIENTAL COM REQUISITOS TÉCNICOS E LEGAIS”**



José Villa Junior

**ESTUDO SOBRE A EFICIÊNCIA DAS UNIDADES DE
RECUPERAÇÃO DE VAPORES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS EM BASES DE COMBUSTÍVEIS**

São Paulo

2021



**“COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DA CETESB
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO CONFORMIDADE
AMBIENTAL COM REQUISITOS TÉCNICOS E LEGAIS”**



José Villa Junior

**ESTUDO SOBRE A EFICIÊNCIA DAS UNIDADES DE
RECUPERAÇÃO DE VAPORES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS EM BASES DE COMBUSTÍVEIS**

“Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Pós-Graduação Conformidade Ambiental com Requisitos Técnicos e Legais Escola Superior da CETESB, como requisito parcial para obtenção de título de especialista em Conformidade Ambiental.”

Orientadora: Eng.^a PhD Lígia Cristina Gonçalves de Siqueira

São Paulo

2021

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO

(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

V761e Villa Junior, José
Estudo sobre a eficiência das unidades de recuperação de vapores de compostos orgânicos voláteis em bases de combustíveis / José Villa Junior. – São Paulo, 2021.
132 p.: il. color. ; 30 cm.

Orientadora: Enga. PhD Lígia Cristina Gonçalves de Siqueira.
Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Conformidade Ambiental) – Pós-Graduação Lato Sensu Conformidade Ambiental com Requisitos Técnicos e Legais, Escola Superior da CETESB, São Paulo, 2021.
Disponível também em: <<http://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/producao-tecnico-cientifica/>>.

1. Ar – poluição – controle 2. Combustíveis - emissões atmosféricas 2. Compostos orgânicos voláteis 3. Vapores – recuperação I. Siqueira, Lígia Cristina Gonçalves de, Orient. II. Escola Superior da CETESB (ESC). III. Título.

CDD (21. ed. Esp.) 363.739 202 86
CDU (2. ed. Port.) 614.72:547-3

Catálogo na fonte: Hilda Andriani de Lima – CRB 8-1861
Margot Terada – CRB 8.4422

Direitos reservados de distribuição e comercialização.
Permitida a reprodução desde que citada a fonte.

© CETESB.

Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345

Pinheiros – SP – Brasil – CEP 05459900

Site: <<http://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/producao-tecnico-cientifica/>>

FOLHA DE APROVAÇÃO



ESCOLA SUPERIOR
DA CETESB

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CONFORMIDADE AMBIENTAL COM REQUISITOS TÉCNICOS E LEGAIS

AVALIAÇÃO DOS TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO



CETESB

Aluno(a):	José Villa Junior	
Título do trabalho:	ESTUDO SOBRE A EFICIÊNCIA DAS UNIDADES DE RECUPERAÇÃO DE VAPORES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM BASES DE COMBUSTÍVEIS	Turma: 2018

Avaliadores	Nota	Assinatura
Avaliador 1 Nome: Larissa Ciccotti Freire	9,5	
Avaliador 2 Nome: João Vicente de Assunção	9,5	
Orientadora Nome: Lígia Cristina Gonçalves de Siqueira	9,5	
Nota final	9,5	
Aprovado em	São Paulo, 24 de fevereiro de 2021	

Ciência do aluno(a) nome: JOSÉ VILLA JUNIOR	Assinatura
--	----------------

A aprovação do Trabalho de Conclusão de Curso não significa aprovação, endosso ou recomendação, por parte da CETESB, de produtos, serviços, processos, metodologias, técnicas, tecnologias, empresas, profissionais, ideias ou conceitos mencionados no trabalho.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Marisa, ao meu filho Jônatas e à minha filha Laura, por todo o apoio, incentivo e a paciência com a minha ausência durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores, que contribuíram para o engrandecimento do meu conhecimento em relação às questões ambientais. Em especial, à minha colega, amiga, professora e orientadora Dra. Lígia Cristina Gonçalves de Siqueira, por todo o tempo dedicado à orientação desse trabalho, sempre disponível, exigente, incansável na busca do aprimoramento do conteúdo abordado, com observações criteriosas, muito pertinentes e fundamentais à elaboração deste trabalho.

Aos meus colegas de curso, em especial ao Adriano, à Alessandra, ao Alexandro, ao Cristiano, à Gabriela, ao Henrique, à Karina, ao Mário, à Renata e ao Wiclef, pela amizade, pelo companheirismo e por terem contribuído para que as minhas noites de sexta-feira e sábados fossem tão agradáveis ao longo do curso.

Aos meus colegas da Agência Ambiental de Paulínia, Eng.^a Ana Carolina Fonseca, Eng.^a Ana Carolina Oehler e Eng.^o Ricardo, pelo apoio e incentivo ao curso.

À toda a equipe da Escola Superior da CETESB pelo profissionalismo no desempenho de suas funções, disponibilidade e apoio ao longo do curso.

À CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa integral, que possibilitou a minha participação no curso.

Muito obrigado a todos.

RESUMO

Para as bases de armazenamento e movimentação de combustíveis, uma das melhores tecnologias corresponde à utilização de URV – Unidade de Recuperação de Vapores, constituída por um conjunto de equipamentos que reduzem as emissões de COVs. No presente trabalho, foi realizado um levantamento das características relacionadas às Unidades de Recuperação de Vapores (URVs), bem como as suas eficiências na recuperação de (COVs) gerados nas operações de bases de combustíveis implantadas no Município de Paulínia. Por meio de estudo de caso, identificaram-se as condições operacionais das bases, a movimentação anual estimada de combustíveis, a fonte de emissão de COVs recuperados pela URV e as características das URVs instaladas nesses empreendimentos. Foi calculada a eficiência na recuperação de COVs de cada URV, com base em resultados de amostragem de chaminé e verificou-se que a maioria das URVs atende ao critério estabelecido na legislação aplicável. Para a URV que apresentou não conformidade, bem como para as demais, foram propostas melhorias para essa tecnologia de controle de poluição do ar.

Palavras-chave: Emissões atmosféricas, “Compostos Orgânicos Voláteis” , Unidade de Recuperação de Vapores.

ABSTRACT

For fuel storage units, one of the best achievable technologies is the use of Vapor Recovery Unit (VRU), consisting of a set of equipment that reduces VOC emissions. In this research, a survey of the Vapor Recovery Units characteristics (VRUs) was carried out, as well as their efficiency in recovering VOCs, generated during the fuel storage units operations implemented in Paulínia city. Through a case study, the fuel storage units operations, the estimated annual fuel throughput, the source of VOC emissions recovered by the VRU and the characteristics of the VRU in operation were identified. Efficiency in recovering VOCs was calculated by stack monitoring results and it was found that most VRUs are under the criteria established in the applicable legislation. For the VRU that presented non-compliance, as well as for the others, improvements were proposed to these air pollution control technologies.

Keywords: Atmospheric emissions, Volatile Organic Compounds, Vapor Recovery Unit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Mecanismo simplificado de formação do <i>Smog</i> Fotoquímico, a partir de hidrocarbonetos e NO _x	20
Figura 2	– Folhas de <i>Nicotiana tabacum</i> Bel W3 saudáveis (a) e com clorose (b)	22
Figura 3	– Necrose em folhas de batata, causada pelo ozônio gerado pelo <i>Smog</i> Fotoquímico	22
Figura 4	– <i>Smog</i> Fotoquímico	25
Figura 5	– Localização do Município de Paulínia no Estado de São Paulo	26
Figura 6	– Localização do Município de Paulínia na Região Metropolitana de Campinas	27
Figura 7	– Ozônio – Classificação do número de dias com ultrapassagens do padrão de 8h – Interior – 2019	28
Figura 8	– Classificação de Municípios do Estado de São Paulo, relativa à qualidade do ar – 2019	29
Figura 9	– Emissões de COVs em indústrias petroquímicas	43
Figura 10	– Tanque de teto fixo	47
Figura 11	– Tanque horizontal aéreo	48
Figura 12	– Tanque horizontal subterrâneo	48
Figura 13	– Tanque de teto flutuante externo do tipo pontão	50
Figura 14	– Tanque de teto flutuante externo do tipo duplo	51
Figura 15	– Tanque de teto flutuante interno	53
Figura 16	– Tanque reformado (tipo domo)	54
Figura 17	– Carregamento livre (<i>Splash</i>)	55
Figura 18	– Carregamento submerso (<i>Top loading</i>)	56
Figura 19	– Carregamento por baixo (<i>Bottom loading</i>)	57
Figura 20	– Dispositivos e acessórios de tubulação que geram emissões fugitivas	58
Figura 21	– Separador água e óleo por diferença de densidade	59
Figura 22	– Separador de água e óleo com placas coalescentes	59
Figura 23	– Representação de uma caldeira flamotubular de 3 passes	60
Figura 24	– Princípio de funcionamento de uma caldeira aquatubular	61
Figura 25	– Convecção natural da água em caldeira aquatubular	62
Figura 26	– Convecção forçada da água em caldeira aquatubular	63
Figura 27	– Unidade de Recuperação de Vapores	68
Figura 28	– Esquema de condensação de COVs	69
Figura 29	– Ciclo de refrigeração por compressão de um gás	71
Figura 30	– Condensador de COVs do tipo casco e tubos	72
Figura 31	– Condensador de COVs de contato	72
Figura 32	– Carvão ativado granular(a) e na forma de <i>pellets</i> (b)	74
Figura 33	– Representação de um lavador de enchimento	75
Figura 34	– Representação de um módulo de membrana de fibras ocas	77
Figura 35	– Representação de um módulo de membrana em espiral	78
Figura 36	– Representação de uma coluna de destilação	79
Figura 37	– Fluxograma da URV que combina as tecnologias de adsorção e absorção	80
Figura 38	– Fluxograma da URV que combina as tecnologias de adsorção e condensação	82

LISTA DE FIGURAS

continuação

Figura 39 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de condensação e adsorção	83
Figura 40 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de condensação, absorção e destilação	84
Figura 41 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de absorção e separação por membrana	85
Figura 42 – Coleta de efluentes gasosos pelo método USEPA 18	87
Figura 43 – Coleta de efluentes gasosos pelo método USEPA 25	89
Figura 44 – Metodologia de pesquisa	95
Figura 45 – Localização das bases de combustíveis do Município de Paulínia	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Alguns COVs pertencentes à classe dos “air toxics” – efeitos potenciais e informações adicionais	24
Quadro 2 – Principais poluentes do ar	34
Quadro 3 – Compostos Orgânicos Voláteis de acordo com a OMS	37
Quadro 4 – Compostos Orgânicos Voláteis de acordo com o PMEA	38
Quadro 5 – Classes de Compostos Orgânicos Voláteis	39
Quadro 6 – Principais vantagens e desvantagens de tecnologias de tratamento de COVs	65
Quadro 7 – Classificação dos poros de carvão ativado	74
Quadro 8 – Padrão estadual de qualidade do ar para o ozônio	93
Quadro 9 – Informações relacionadas às bases de combustíveis em operação no Município de Paulínia	99
Quadro 10 – Propostas de melhorias para URVs para atendimento ao ao critério de MTPD	117

LISTA DE TABELAS

**Tabela 1 – Resultados obtidos durante as amostragens para
determinação da eficiência das URVs na recuperação
de COvs**

112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1,2 – DCE	1,2-Dicloroetano
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
ERT	Enxofre Reduzido Total
ETDI	Estação de Tratamento de Despejo Industrial
FID	<i>Flame Ionization Detection</i> (Detector por Ionização de Chama)
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCTNM	Hidrocarbonetos Totais Gasosos Não Metânicos
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> (Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
M1	Classificação da Qualidade do Ar de uma Sub-região – nível 1
M2	Classificação da Qualidade do Ar de uma Sub-região – nível 2
M3	Classificação da Qualidade do Ar de uma Sub-região – nível 3
MIR	
MI	Meta Intermediária da Qualidade do Ar
MI1	Meta Intermediária da Qualidade do Ar – Etapa 1
MI2	Meta Intermediária da Qualidade do Ar – Etapa 2
MI3	Meta Intermediária da Qualidade do Ar – Etapa 3
MF	Classificação da Qualidade do Ar de uma Sub-região – Meta Final
MP	Material Particulado
MP _{2,5}	Partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm
MP ₁₀	Partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm
MTPD	Melhor Tecnologia Prática Disponível
MVC	Monocloreto de Vinila
NPQU	Nafta Petroquímica
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAN	Nitrato de peroxiacetila
PBN	Peroxibenzoíla
PCPV	Plano de Controle de Poluição Veicular
PDMS	Polidimetilsiloxano
PF	Padrão Final da Qualidade do Ar
PMEA	Termo de Referência para o Monitoramento de Emissões Atmosféricas
PREFE	Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias
PRONAR	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
QAV	Querosene de Aviação
R404A	Mistura gasosa usada em unidades de refrigeração, constituída pelos gases 1,1,1-trifluoretano, 1,1,1,2-tetrafluoretano e pentafluoretano
RCQA	Regiões de Controle de Qualidade do Ar
REPLAN	Refinaria de Paulínia

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

continuação

SMOG	<i>Smoke and Fog</i> (Mistura de fumaça e neblina)
SVOC	<i>Semi Volatile Organic Compounds</i> (Compostos Orgânicos Semivoláteis)
UGRHI	Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos
URV	Unidade de Recuperação de Vapores
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i> (Compostos Orgânicos Voláteis)
VVOC	<i>Very Volatile Organic Compounds</i> (Compostos Orgânicos Muito Voláteis)

LISTA DE SÍMBOLOS

As	Arsênio
Cd	Cádmio
CO	Monóxido de Carbono
CH ₄	Metano
HCl	Cloreto de hidrogênio
HF	Fluoreto de hidrogênio
HNO ₃	Ácido nítrico
HO•	Radical Hidroxila
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
NH ₃	Gás Amônia
Ni	Níquel
NO	Monóxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Soma das concentrações de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO ₂), sendo expresso como (NO ₂)
O	Oxigênio atômico
O ₂	Gás Oxigênio
O ₃	Ozônio
Pd	Paládio
®	Marca comercial registrada
R•	Radical Alquila
RH	Compostos Orgânicos Voláteis
RO ₂ •	Radical Peroxialquila
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 PRINCIPAIS IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS COVS.....	19
1.1.1 Impactos dos COVs na atmosfera	19
1.1.2 Efeitos dos COVs sobre a vegetação	21
1.1.3 Efeitos dos COVs na saúde humana	23
1.1.4 Impactos dos COVs nos materiais	25
1.1.5 Impactos na qualidade do ar no Município de Paulínia	26
2 OBJETIVOS	30
2.1 OBJETIVO GERAL	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3 JUSTIFICATIVA	31
4 REFERENCIAL TEÓRICO	33
4.1 POLUIÇÃO DO AR	33
4.2 POLUENTES DO AR	33
4.2.1 Classificação dos poluentes do ar	34
4.2.2 Poluentes indicadores da qualidade do ar	35
4.2.2.1 <i>Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)</i>	36
4.3 FONTES DE POLUIÇÃO DO AR	39
4.3.1 Classificação das fontes de poluição do ar	40
4.4 ORIGEM DAS EMISSÕES DE COVS NO MEIO AMBIENTE	42
4.5 CARACTERÍSTICAS DAS OPERAÇÕES EM BASES DE	45
COMBUSTÍVEIS	
4.5.1 Fontes evaporativas – Tanques de armazenamento de	46
combustíveis líquidos	
4.5.1.1 <i>Tanques de teto fixo</i>	46
4.5.1.2 <i>Tanques verticais de teto flutuante</i>	49
4.5.2 Fontes fugitivas – Carregamento de caminhões-tanque e	55
vagões-tanque	
4.5.3 Fontes fugitivas – Dispositivos e acessórios de tubulações	57

SUMÁRIO

continuação

4.5.4 Fontes abertas – Separador água óleo	58
4.5.5 Fontes fixas – Caldeiras	60
4.6 EQUIPAMENTOS DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR	64
4.6.1 URV – Unidade de Recuperação de Vapores	67
4.6.2 Tecnologias e equipamentos utilizados em uma URV	68
4.6.2.1 Condensação	69
4.6.2.2 Adsorção	73
4.6.2.3 Absorção	75
4.6.2.4 Separação por membrana	76
4.6.2.5 Destilação	79
4.7 COMBINAÇÕES DE EQUIPAMENTOS PARA A REALIZAÇÃO	80
DA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	
4.7.1 URV – AA: Adsorção e Absorção	80
4.7.2 URV – AA: Adsorção e Condensação	81
4.7.3 URV – AA: Condensação e Adsorção	82
4.7.4 URV – CAD: Condensação, Absorção e Destilação	83
4.7.5 URV – AA: Absorção e Separação por membrana	84
4.8 MONITORAMENTO DE EMISSÕES DE COVS	85
4.8.1 Coleta de amostras de gases da URV – Método USEPA 18	86
4.8.2 Coleta de amostras de gases da URV – Método USEPA 25	87
4.9 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL	89
5 METODOLOGIA	95
6 ESTUDO DE CASO	98
6.1 CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DE CADA EMPRESA	103
7 RESULTADOS	111
8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E PROPOSTA DE	113
MELHORIAS	
9 CONCLUSÃO	119
10 REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

Em cidades com grandes parques industriais, a população convive, com frequência, com a qualidade insatisfatória do ar. Não raro, nesses locais é possível encontrar pessoas com os olhos irritados e lacrimejantes, incomodadas por odores desagradáveis e com a constante necessidade de limpeza de suas casas, devido à deposição de material particulado emitido pelas chaminés das indústrias (BRANCO E MURGEL, 1977).

Ao longo da história, a alteração da qualidade do ar deixou de estar associada a atividades essenciais do ser humano, como a queima da madeira ou do carvão para obtenção de conforto térmico ou cozimento de alimentos, e se tornou um risco real à população, causado pela intensificação da atividade industrial (AUTOR, 2020).

Com o advento da “Revolução Industrial, quando começaram a ser adotadas técnicas baseadas na queima de grandes quantidades de carvão, lenha e, posteriormente, óleo combustível”, houve uma perda gradativa da qualidade do ar nos grandes centros urbano-industriais, com reflexos nítidos na saúde dos seus habitantes”. Um dos episódios mais marcantes da alteração da qualidade do ar ocorreu em Londres, em 1952, quando uma névoa negra, denominada “smog”, espalhou-se pela cidade, causando a morte de cerca de 4 mil pessoas, principalmente aquelas que sofriam de problemas pulmonares e circulatórios (RUSSO, 2001).

No Brasil, devido à intensificação dos índices de industrialização e urbanização, a partir da década de 70 foram necessárias medidas para o “controle da qualidade do ar, voltadas para as emissões provenientes das indústrias (fontes fixas) e dos veículos automotores (fontes móveis)” (CAVALCANTI, 2010).

Nesse contexto, o CONAMA – “Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução nº 05 de 15 de junho de 1989, criou o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar – PRONAR” com o intuito de *“permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica, com vistas à melhora da qualidade do ar, ao atendimento dos padrões estabelecidos e o não comprometimento da qualidade do ar nas áreas consideradas não degradadas”* (BRASIL, 1989).

“No Estado de São Paulo, o monitoramento da qualidade do ar teve início na Região Metropolitana de da cidade de São Paulo, em 1972, com a instalação de 14 estações para medição diária dos níveis de dióxido de enxofre (SO₂)”. Posteriormente, em 1981, houve a instalação de novas estações e iniciou-se o monitoramento automático de outros poluentes atmosféricos, além de “parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar. Em 2000, o monitoramento automático foi ampliado para algumas cidades do Interior do Estado e a partir de 2008”, tem se expandido significativamente (CETESB, 2019a).

O município de Paulínia, localizado no Interior do “Estado de São Paulo”, possui duas estações de monitoramento da qualidade do ar, para monitorar as alterações causadas pelas emissões atmosféricas, provenientes da atividade industrial.

Além da Refinaria de Paulínia (REPLAN), encontra-se instalado no seu território um número significativo de indústrias petroquímicas, químicas e bases de distribuição de combustíveis, (TRESMONDI, 2003), sendo as principais emissões aquelas constituídas por COVs – Compostos Orgânicos Voláteis.

“A atmosfera urbana é um grande reator no qual gases poluentes tais como hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e de enxofre reagem, sob a influência da luz solar, para criar uma série de produtos...” (SEINFELD, 1998).

Na atmosfera terrestre ocorre uma série de reações fotoquímicas, que utilizam como fonte de energia a luz solar, tendo como reagentes o gás oxigênio e diversos compostos em pequenas concentrações, levando à formação de várias substâncias, entre elas o ozônio. A concentração das substâncias formadas depende da quantidade de reagentes emitidos e suas interações na atmosfera, da topografia e das condições meteorológicas (HUNTER e OYAMA, 2000).

O excesso de ozônio presente na troposfera contribui para a saturação de áreas, que é considerada um problema sério, por causar “uma série de problemas de saúde como” tosse, dor de garganta, inflamação das vias aéreas superiores e por agravar doenças pulmonares como asma, enfisema e bronquite crônica (USEPA, 2017a).

Por ser um poluente secundário, a redução da concentração de ozônio na troposfera deve ser baseada no controle “dos seus principais precursores: os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os compostos orgânicos voláteis” (ALBUQUERQUE, 2007).

1.1 PRINCIPAIS IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS COVS

As emissões de COVs, além de causar impactos na atmosfera, também são prejudiciais à vegetação, à saúde humana e aos materiais.

1.1.1 Impactos dos COVs na atmosfera

Segundo Santos (2016) os COVs, “quando lançados na atmosfera, apresentam as seguintes consequências”:

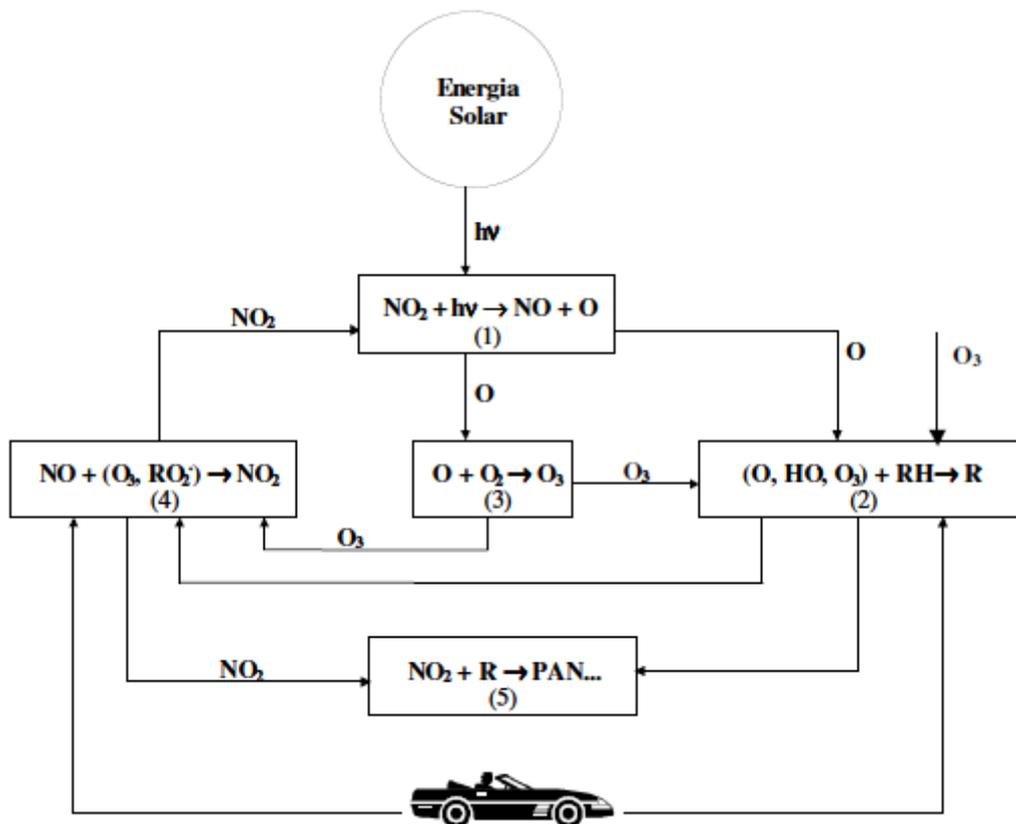
- Reagem “com ozônio e radicais hidroxila formando entre outros produtos” o monóxido de carbono (CO), impactando “diretamente na capacidade oxidante da troposfera”;
- Na presença de óxidos de nitrogênio (NOx), podem formar ozônio troposférico, influenciando o processo de oxidação fotoquímica;
- Podem contribuir para o “efeito estufa”;
- “Podem” originar “ácidos orgânicos e contribuir” para “acidificação” do solo;
- “Estão envolvidos na geração de nitratos orgânicos através do sequestro e subsequente reações com NOx”;
- “Formação de aerossóis orgânicos que contribuem para a diminuição da visibilidade em escala regional”.

Entretanto, vale destacar principalmente o efeito de “*smog fotoquímico*, ou seja, a geração de ozônio na baixa atmosfera” junto com “outros agentes oxidantes” e também os efeitos tóxicos e cancerígenos de alguns destes compostos. “O termo *smog*” era utilizado “para descrever a combinação da fumaça” da queima de carvão com a neblina. Atualmente “o termo *smog fotoquímico* é mais empregado para” denotar “uma atmosfera oxidante”. Esta se dá “pela reação entre os” COVs e óxidos de nitrogênio (NOx) “na presença de luz solar”.

O resultado é a formação de substâncias oxidantes (primariamente ozônio e de forma secundária peróxidos) (MANAHAN, 1994).

O mecanismo de formação do *smog* está representado, de forma resumida, na Figura 1.

Figura 1 – “Mecanismo simplificado de formação do *Smog* Fotoquímico, a partir de hidrocarbonetos e NO_x ”



Fonte: adaptado de LORA (2000)

Nesta Figura estão destacadas as reações com participação dos compostos orgânicos voláteis.

Na reação 1, pela ação dos raios ultra-violeta, “o dióxido de nitrogênio (NO_2)” se decompõe em “monóxido de nitrogênio (NO)” e oxigênio atômico (O), que participará das reações 2 e 3.

Na reação 2, os COVs (RH) reagem com o ozônio (O_3) ou com o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), formado na reação do oxigênio atômico (O) com a H_2O , para formar radicais alquila ($\text{R}\cdot$).

Na reação 3, o “oxigênio atômico (O) reage com o” gás “oxigênio (O₂), para formar o ozônio (O₃)”.

Na reação 4, os radicais peroxialquila (RO₂•), formados pela reação dos radicais alquila (R•) com o gás oxigênio (O₂), competem com o ozônio (O₃) para a regeneração do dióxido de nitrogênio (NO₂) e assim fazem com que o ozônio seja acumulado na atmosfera.

Na reação 5, os radicais alquila (R•), na presença de dióxido de nitrogênio (NO₂), contribuem para a formação de peróxidos (PAN) (adaptado de FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 2000).

As diferentes reatividades dos COVs para a formação de ozônio troposférico podem ser comparadas por meio da escala de Máxima Reatividade Incremental (MIR), que estabelece valores de rendimento para as reações dos COVs. Esses valores são adimensionais e relacionam a massa de ozônio produzido com a massa de COV analisado (CARTER, 1994).

1.1.2 Efeitos dos COVs sobre a vegetação

“As plantas” são bastante “sensíveis” quanto “à exposição” a “poluentes e”, em geral, “sofrem danos significativos” mesmo quando as “concentrações” estão abaixo dos limites de exposição estabelecidos à saúde humana (ALLGAYER, 2010).

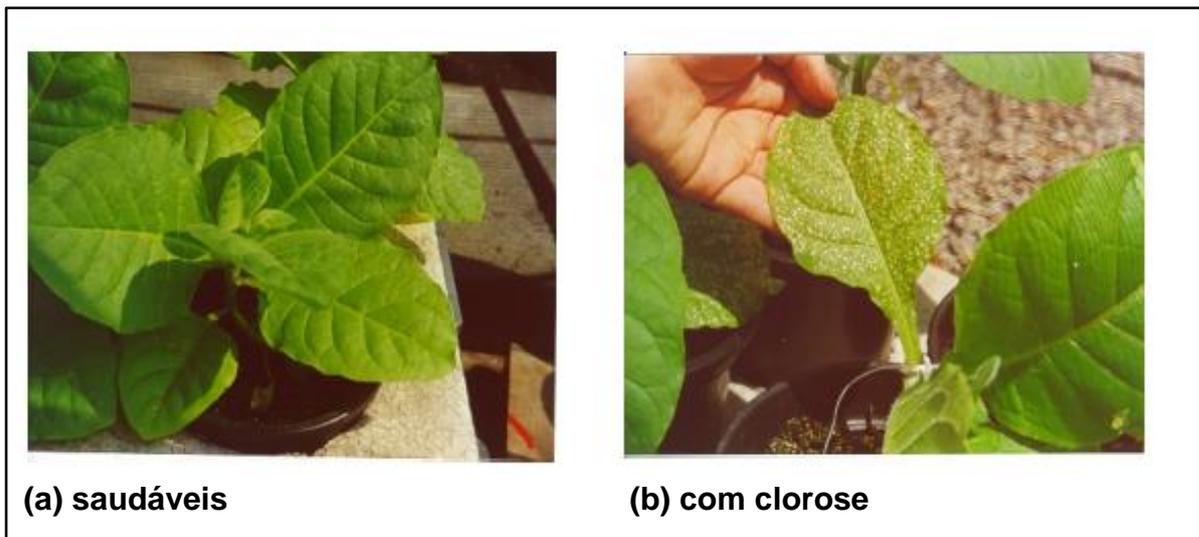
“Os principais componentes do *smog* que são fitotóxicos são o ozônio”, o nitrato de peroxiacetila “(PAN) e NO_x”. “Estes poluentes penetram nos organismos vegetais através da respiração normal, provocando a destruição da clorofila e a interrupção da fotossíntese (LORA, 2000)”.

“Devido à baixa toxicidade do NO_x e às baixas concentrações de PAN e outros oxidantes”, o ozônio é considerado “a maior ameaça à vida das plantas, pois rápidas exposições a níveis de 0,06” ppmv “podem temporariamente reduzir a taxa de fotossíntese pela metade, reduzindo o crescimento da planta e sem apresentar lesões visíveis na mesma (MANAHAN, 1994)”.

Com o *smog* fotoquímico e, conseqüentemente, a geração de ozônio troposférico podem ocorrer as seguintes alterações morfológicas nos vegetais (LIMA, 2010):

- **Clorose:** descoloração de folhas, com o aparecimento de coloração prateada, facilmente atribuída à presença de ozônio (Figura 2b);
- **Necrose:** identificada pelo aparecimento de tecido morto nas folhas, na forma de pontos ou manchas (Figura 3).

Figura 2 – Folhas de “*Nicotiana tabacum* Bel W3” saudáveis (a) e com clorose (b)



Fonte: Adaptado de CETESB (2007)

Figura 3 – Necrose em folhas de batata, causada pelo ozônio gerado pelo Smog Fotoquímico



Fonte: Adaptado de ABBA (2020). Disponível em: <<http://www.abbabatabrasileira.com.br/site/materias-das-revistas/danos-por-poluentes-em-planta-de-batata/>>. Acesso em: out.2020.

O biomonitoramento é uma forma de avaliação, “simples e economicamente viável”, da “presença de ozônio troposférico (SHUGART, 1994)”.

Os bioindicadores são “organismos ou” comunidade “de organismos que respondem à poluição ambiental”, por modificarem “suas funções vitais ou acumular toxinas (ARDNT, 1989)”.

“Desde 1962, a variedade de tabaco *Nicotiana tabacum* L. Bel W3 tem sido usada como bioindicador da presença de diferentes concentrações de ozônio. Após algumas semanas de exposição” das “folhas novas, podem ser verificados sintomas visíveis”, conforme mostrado na figura 2 (HEGGESTAD, 1991).

A CETESB tem utilizado bioindicadores para a presença e o controle de diversos poluentes atmosféricos, com destaque para o “ozônio, fluoretos gasosos, dióxido de enxofre, amônia e chumbo (CETESB, 2007)”.

1.1.3 Efeitos dos COVs na saúde humana

Os COVs, de “um modo geral, representam uma ameaça” aos “seres vivos tanto” direta “quanto indiretamente, pois além de muitas destas substâncias exercerem efeitos narcóticos e/ou serem tóxicas, na troposfera elas também participam da formação fotoquímica do ozônio”, dióxido de nitrogênio e de “outras substâncias fortemente oxidantes, como é o caso do PAN e do PBN, respectivamente, nitratos de peroxiacetila e peroxibenzoíla, as quais são agressivas aos organismos vivos (CRUMP, 1995; LORA, 2000)”.

“Dentre os efeitos tóxicos desencadeados exclusivamente por” COVs, “os mais comuns incluem irritação da mucosa, problemas renais, hepáticos, neurológicos e hematológicos (CHIVIAN et al., 1994; CRUMP, 1995)” .

“As maiores preocupações existem com respeito às substâncias enquadradas na classe dos” “*air toxic*” (poluentes atmosféricos tóxicos), mostrados no Quadro 1, por terem potencial de induzir ao câncer (ALBUQUERQUE, 2007).

Quadro 1 – “Alguns COVs pertencentes à classe dos “air toxics” – efeitos potenciais e informações adicionais”.

Poluente	Efeito potencial	Informações Adicionais
Benzeno 1,3-Butadieno	Causam leucemia e polycythaemia. ^(a,b)	Exposição ao Benzeno afeta à saúde, pois é cancerígeno e genotóxico. ^(a)
Formaldeído	Pode causar câncer no trato respiratório e alimentar. É comprovadamente cancerígeno em animais, segundo a IARC (*), ^(b)	Exposição em curto prazo: Irritação dos olhos e trato respiratório superior. ^(b)
Diclorometano Tolueno Estireno Tetracloroetileno	Afetam o sistema nervoso central. ^(b)	Tolueno: concentrações acima de 500 ppm provocam dores de cabeça, náusea e perda da coordenação motora ^(b)
Clorofórmio 1,2-Dicloroetano Tricloroetano Tetracloroeto de carbono	Apresentam propriedades carcinogênicas e/ou genotóxicas. ^(b)	O 1,2-DCE é uma das principais matérias-primas para a fabricação de MVC (monocloreto de vinila). ^(b)

(* IARC - *Internacional Agency for Research on Cancer (Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer)*

Fontes: ^(a) LORA (2000), ^(b) CRUMP (1995).

“Os poluentes secundários, ozônio, dióxido de nitrogênio e nitrato de peroxiacetila, provenientes da oxidação dos COV na troposfera, também causam efeitos nocivos ao ser humano”.

O ozônio pode causar “dor de cabeça, garganta seca e danos nas mucosas” nas “concentrações” de 0,1 a 1 ppm. Em concentrações mais elevadas, de 1 a 100 ppm, pode originar “sintomas de asma, cansaço e falta de apetite”. Em “concentrações superiores a 100 ppm podem” causar “irritações na garganta, hemorragias, edema pulmonar e até mesmo a morte” (HUNTER e OYAMA, 2000).

“O dióxido de nitrogênio”, NO₂, “é um poderoso agente oxidante e pode destruir o tecido do pulmão. Ele atua nos alvéolos pulmonares, danifica sua estrutura e, em casos extremos, pode causar enfisema pulmonar”. Trata-se de um poluente com efeito citotóxico nos macrófagos alveolares (HE et al., 2003).

Em baixas concentrações, afeta a atividade dos macrófagos e causa o enfraquecimento das “defesas naturais do corpo, levando a outras complicações, como infecções. Em doses elevadas”, o NO₂ “atua como um potente iniciador de inflamação pulmonar, afetando principalmente as vias aéreas inferiores, onde ocorrem as trocas gasosas. Estudos têm mostrado que as pessoas que têm problemas respiratórios”, incluindo “asma, têm seus sintomas intensificados, quando expostos a ambientes com quantidades elevadas de” NO₂ “associado a outros poluentes, principalmente” material particulado (HE et al., 2003).

O nitrato de peroxiacetila (PAN), apesar de ser rapidamente consumido em reações na troposfera, em cerca de 30 minutos, a 25 °C, causa irritação dos olhos dos seres humanos (ZHANG et al., 2011).

1.1.4 Impactos dos COVs nos materiais

“O ozônio e o PAN atacam a borracha sintética, os tecidos, as tintas e outros materiais. As tintas empregadas em pintura artística perdem a cor se submetidas a concentrações de ozônio típicas do” “*smog fotoquímico*” “das grandes cidades” (Figura 4), “sendo outros materiais como tecidos, celulose e polímeros também afetados por altas concentrações deste oxidante (LORA, 2000)”.

Figura 4 – Smog Fotoquímico



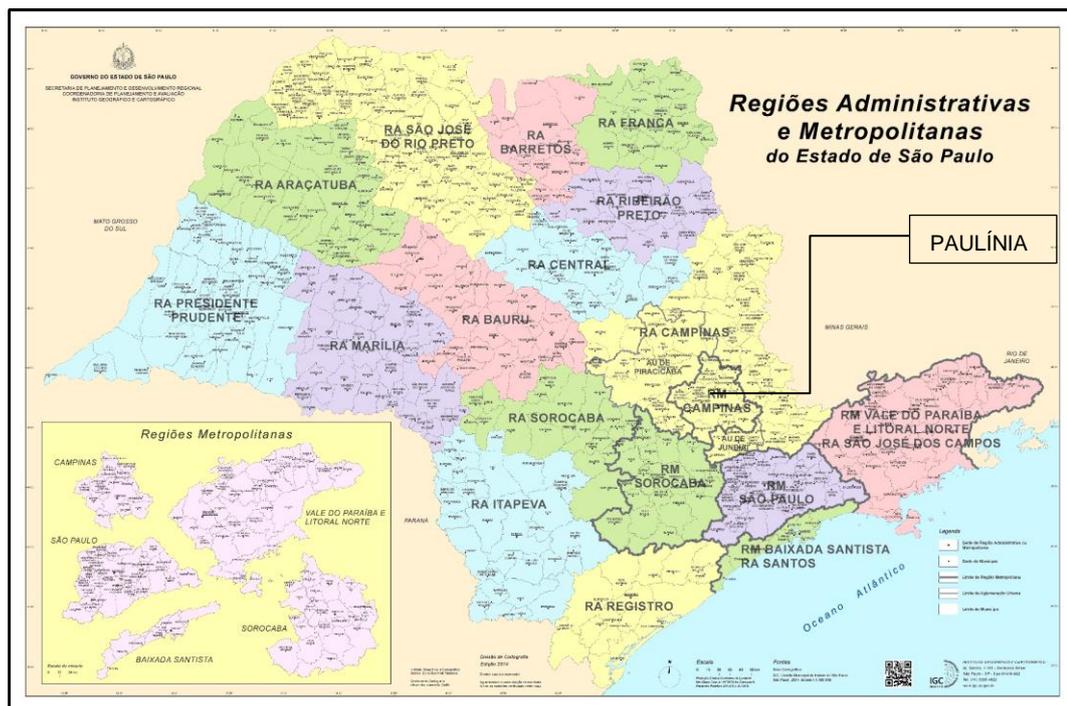
Fonte: Adaptado de CIVILGEEKS.COM (2016). Disponível em: <<https://civilgeeks.com/wp-content/uploads/2016/03/foto1.jpg>>. Acesso em: out.2020

1.1.5 Impactos na Qualidade do ar no “Município de” Paulínia

No “Município de Paulínia”, localizado no Estado de São Paulo (Figura 5), na região metropolitana de Campinas (Figura 6), “as principais fontes de emissão de COVs são as emissões atmosféricas provenientes das indústrias” (PREZZOTI e TRESMONDI, 2006).

A qualidade do ar local é monitorada pela CETESB, “por meio de duas estações de medição da qualidade do ar”, Paulínia e Paulínia Santa Terezinha, e ambas medem o poluente ozônio.

Figura 5 – “Localização do Município de” Paulínia no “Estado de São Paulo”



Fonte: Adaptado de IGC (2020)

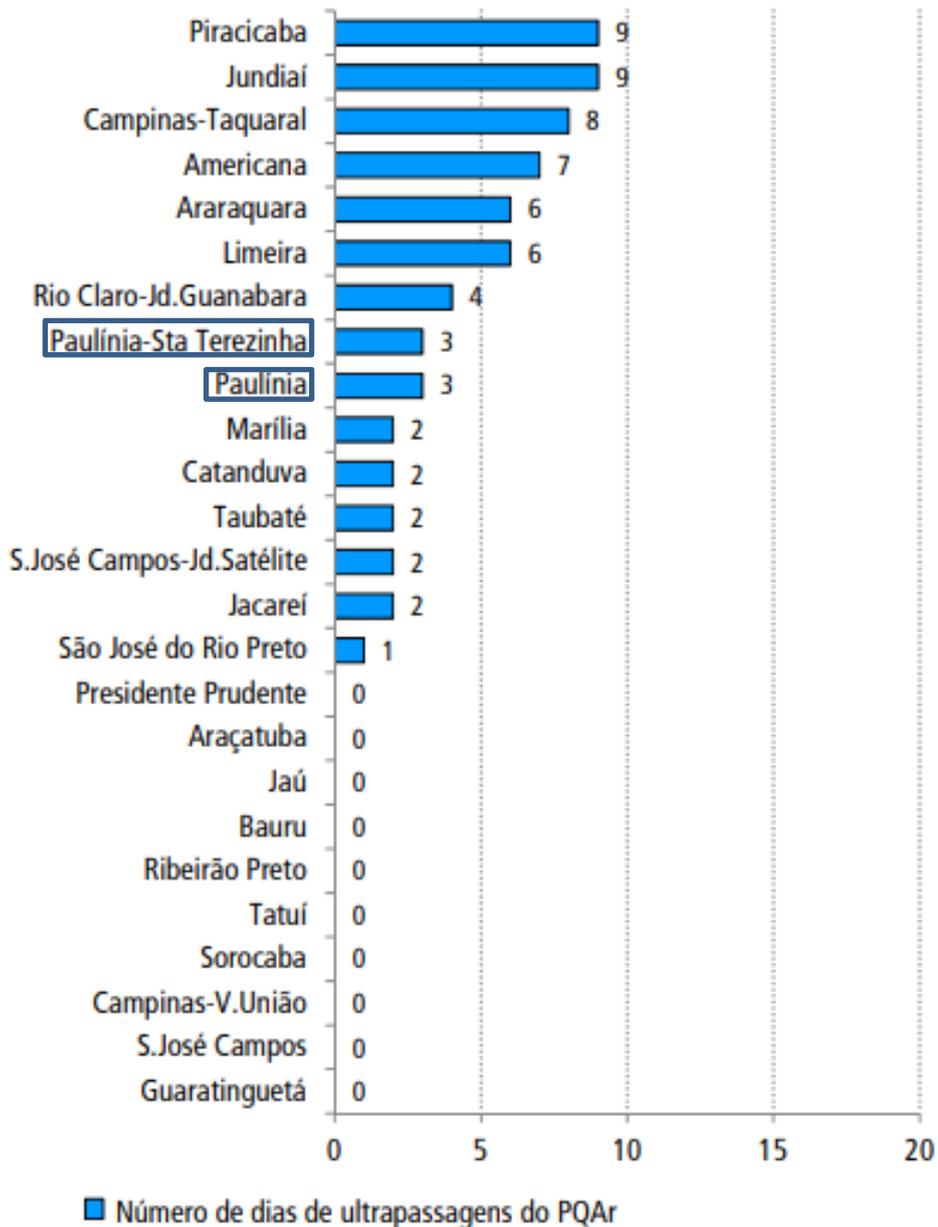
Figura 6 – Localização “do Município de Paulínia na Região Metropolitana de Campinas”



Fonte: Adaptado de IGC (2020)

A “Figura 7”, obtida “do Relatório” da “Qualidade do Ar no Estado de São Paulo” 2019, publicado pela “CETESB” em 2020, mostra a quantidade de “dias em que” o PQAr – “Padrão de Qualidade do Ar” para o “ozônio”, $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$, “foi” ultrapassado “nas estações” de medição do interior do Estado em 2019. Observa-se que tanto na estação de medição Paulínia, quanto na estação Paulínia Santa Terezinha, houve ultrapassagens do Padrão de Qualidade para o ozônio.

Figura 7 – “Ozônio - Classificação do número de dias com ultrapassagens do padrão de 8h – Interior” – 2019



Fonte: Adaptado de CETESB (2020a)

A Figura 8 mostra uma tabela com a “classificação de” alguns “Municípios do Estado de São Paulo, relativa à qualidade do ar observada”, publicada em 2019. Verifica-se que o Município de Paulínia permanece classificado com >M1 (maior que M1) para o poluente ozônio.

Figura 8 – “Classificação de Municípios do Estado de São Paulo, relativa à qualidade do ar” - 2019

TABELA CLASSIFICAÇÃO DE MUNICÍPIOS					
(Continuação)					
Município	MP	SO ₂	NO ₂	O ₃	Municípios monitorados para O ₃ (município em negrito: local da estação responsável pela classificação do ozônio)
Paulínia	M1	M3	MF	>M1	Americana, Campinas, Limeira, Paulínia
Paulistânia	--	--	--	M3	Bauru
Pederneiras	--	--	--	M3	Bauru, Jau
Pedreira	--	--	--	>M1	Campinas, Paulínia
Pereiras	--	--	--	M2	Tatui
Piedade	--	--	--	M2	Sorocaba
Pilar do Sul	--	--	--	M2	Sorocaba
Pindamonhangaba	--	--	--	M2	Taubaté
Pindorama	--	--	--	M3	Catanduva
Piracicaba	M2	--	MF	M1	Americana, Limeira, Piracicaba
Piracaia	--	--	--	M3	Catanduva
Pirapora do Bom Jesus	--	--	--	>M1	Carapicuíba, Jundiaí, São Paulo

(Continua)

Nota:

Categorias: >M1, M1, M2, M3 e MF, estabelecidas no Decreto Estadual nº 59.113/2013

MP = material particulado

NO₂ = dióxido de nitrogênio

SO₂ = dióxido de enxofre

O₃ = ozônio

Fonte: Adaptado de SÃO PAULO (2019)

No Município de Paulínia encontram-se em operação a Replan – Refinaria de Paulínia e um dos maiores polos petroquímicos do Estado de São Paulo, além de várias bases de combustíveis líquidos e gasosos, que têm como emissão principal os COVs, precursores de ozônio troposférico, que são objeto desse trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Fazer um levantamento das características operacionais relacionadas às Unidades de Recuperação de Vapores (URVs), bem como as suas eficiências na recuperação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) gerados nas operações de bases de combustíveis implantadas no Município de Paulínia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

“Para atender o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos” específicos:

- Fazer um levantamento das características da operação de bases de combustíveis existentes em Paulínia e suas fontes de emissão de COVs;
- Fazer um levantamento sobre os tipos de URV existentes e seu funcionamento;
- Analisar os resultados de eficiência obtidos e comparar com critérios da legislação vigente;
- Propor medidas de melhoria para a eficiência das URVs.

3 JUSTIFICATIVA

As bases de combustíveis são empreendimentos que armazenam temporariamente esses produtos, para posterior distribuição a postos de combustíveis. As operações realizadas nesse tipo de empreendimento estão associadas a emissões de COVs (Compostos Orgânicos Voláteis).

“Com o objetivo de” atingir a “sustentabilidade no desenvolvimento sócio-econômico, são necessárias ações de prevenção, combate e redução das emissões de poluentes e dos efeitos da degradação do ambiente atmosférico” (BRASIL, 2020).

A sustentabilidade pode ser definida como as ações ou atividades dos seres humanos “para atender às necessidades do presente”, sem causar danos “às gerações futuras”. Desta forma, apoia-se na interação harmônica entre o meio ambiente, impacto social e economia. Para ser sustentável, uma atividade econômica deve basear-se na conservação do meio ambiente e no bem-estar social (IAS, 2020).

Neste contexto, considerando a significativa produção da Refinaria de Paulínia - REPLAN e a movimentação de combustíveis nas bases do Município de Paulínia, torna-se relevante o desenvolvimento e a implantação de tecnologias que minimizem a emissão de COVs, de forma a assegurar “que a qualidade do ar” permaneça “de acordo com os padrões” estabelecidos em legislação.

Assim, além de tecnologias para a redução de emissão de COVs para a atmosfera, já utilizadas em bases de combustíveis, como o armazenamento de combustíveis em tanques com selos flutuantes, o emprego de programas preventivos para a detecção de vazamento de COVs em bombas de recalque de combustíveis, flanges e demais acessórios em tubulações de transporte desses produtos e a utilização de separadores de água e óleo cobertos, é “necessário o desenvolvimento e a utilização de novas tecnologias, que” possibilitem a captação e a recuperação dos COVs liberados nos tanques de armazenamento de combustíveis e no abastecimento de caminhões, carretas e vagões de trens, utilizados para o transporte desses produtos aos postos de consumo (CETESB, 2020b).

Considerando que os COVs são precursores do ozônio troposférico e que o Município de Paulínia é classificado como maior que M1 para este poluente, ou seja, a atmosfera da região de Paulínia atingiu sua capacidade de suporte para o ozônio, de “forma a serem atendidos os padrões ambientais e” a conservação dos “diversos recursos naturais”, as emissões de COVs devem ser controladas por meio da melhor tecnologia prática disponível (MTPD) (BRASIL, 2007; SÃO PAULO, 1976b).

Para as bases de armazenamento de combustíveis, uma das melhores tecnologias corresponde à utilização de URV – Unidade de Recuperação de Vapores, constituída por um conjunto de equipamentos que reduzem as emissões de COVs, provenientes de suas principais fontes: o armazenamento de combustíveis e o carregamento de modais (caminhões-tanque e vagões-tanque). As operações típicas destes equipamentos, bem como sua eficiência na recuperação de COVs serão discutidas ao longo deste trabalho.

Desta forma, esse trabalho é importante, pois não foram encontrados outros, com temática similar, e que possam ser usados para o aprimoramento operacional das URVs e a consequente melhoria da eficiência na recuperação dos COVs.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLUIÇÃO DO AR

Em decorrência da Lei Estadual 997/76 (SÃO PAULO, 1976a), considera-se poluição do ar “toda e qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade em quantidade, de concentração ou com características em desacordo com” a que foram “estabelecidas nesta “legislação ou que tornem ou possam tornar o ar” :

- I – impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- II – inconveniente ao bem-estar público;
- III – danoso aos materiais, à fauna e à flora;
- IV – prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A poluição atmosférica é um tema de interesse para a sociedade, pois influencia a “qualidade da saúde humana, dos ecossistemas e dos bens construídos”. Os impactos da “poluição atmosférica” podem ter extensão global, como a intensificação do efeito estufa, ou efeitos mais localizados, como a “formação do *smog fotoquímico*”, que ocorre “em muitas das maiores metrópoles do mundo” e provoca danos, “especialmente à saúde humana, à biota e aos materiais (ALBUQUERQUE, 2007)”.

4.2 POLUENTES DO AR

Segundo o “Regulamento da Lei 997/76” (SÃO PAULO, 1976a) “aprovado pelo Decreto Estadual” 8468/76 “e alterações” (SÃO PAULO, 1976b), considera-se poluente do ar “toda e qualquer forma de matéria ou energia” lançada no ar:

- I – com intensidade, em quantidade e de concentração, em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos nesta legislação;
- II – com características e condições de lançamentos ou liberação em desacordo com os padrões de condicionamento e projeto estabelecido nas mesmas prescrições;
- III – por fontes de poluição com características de localização e utilização em desacordo com os referidos padrões de condicionamento e projeto;
- IV – com intensidade, em quantidade e de concentração ou com características que, direta ou indiretamente, tornem, ou possam tornar ultrapassáveis os padrões de qualidade do meio-ambiente, estabelecidos nesta legislação;
- V – que, independentemente, de estarem enquadrados nos incisos anteriores, tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público; danoso aos materiais, à fauna e à flora; prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como às atividades normais da comunidade.

4.2.1 “Classificação dos poluentes do ar”

“Os poluentes” do ar podem ser classificados “em duas categorias” (CETESB, 2020c):

- “Poluentes primários: são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;”
- “Poluentes secundários: são” aqueles “formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera”.

Além desta “classificação, os poluentes” do ar “podem também ser classificados” conforme mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 – Principais poluentes do ar

Compostos de Enxofre	Compostos de Nitrogênio	Compostos Orgânicos	Monóxido de Carbono	Compostos Halogenados	Metais Pesados	Material Particulado	Oxidantes Fotoquímicos
SO ₂	NO	Hidrocarbonetos	CO	HCl	Pb	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido	O ₃
SO ₃	NO ₂	Álcoois		HF	Cd		Formal - deído
Compostos de Enxofre Reduzido: H ₂ S, Mercaptanas, Dissulfeto de carbono, etc	NH ₃	Aldeídos		Cloretos	As		Acroleína
Sulfatos	HNO ₃	Cetonas		Fluoretos	Ni		PAN*
	Nitratos	Ácidos Orgânicos			etc.		etc.

Nota: * Nitrato de peroxiacetila

Fonte: CETESB (2020c)

4.2.2 Poluentes indicadores da qualidade do ar

São utilizados “como indicadores” de “qualidade do ar, em função da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos”, os poluentes descritos a seguir (CETESB, 2020c):

- “Material Particulado (MP)”

“Conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa do seu pequeno tamanho”.

- “Partículas Totais em Suspensão (PTS)”

“Partículas com diâmetro” aerodinâmico menor ou igual “a 50 μm que podem” alterar a qualidade de vida da população, por serem inaláveis e causarem problemas de saúde, ou por interferirem nas condições estéticas do ambiente e prejudicarem as atividades normais da comunidade.

- “Partículas Inaláveis” (MP₁₀)

Partículas com “diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm ”, que “podem ficar” retidas “no sistema respiratório” superior ou nos alvéolos pulmonares.

- “Partículas Inaláveis Finas (MP_{2,5})”

Partículas com “diâmetro aerodinâmico” menor ou igual a “2,5 μm ”, que “penetram profundamente no sistema respiratório, podendo atingir os alvéolos pulmonares”.

- “Fumaça (FMC)”

“Material particulado proveniente” de “processos de combustão”, diretamente associado “ao teor de fuligem na atmosfera”.

- “Dióxido de Enxofre (SO₂)”

Gás formado na “queima de combustíveis que contêm enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina”. É uma substância precursora da chuva ácida e de “partículas de sulfato, que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera”.

- “Monóxido de Carbono (CO)”

Gás formado na “queima incompleta de combustíveis de origem orgânica (combustíveis fósseis, biomassa, etc.), emitido principalmente por veículos automotores”.

- “Óxidos de Nitrogênio (NO_x)”

“Formados” em “processos de combustão” e nas “grandes cidades” são emitidos, principalmente, por veículos automotores. O “Monóxido de Nitrogênio” (NO), “sob a ação da luz solar”, transforma-se em “Dióxido de Nitrogênio” (NO₂), que participa da formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio.

- Chumbo

Metal pesado, atualmente “encontrado em maior quantidade em locais” próximos a fontes específicas como “fundições de chumbo e indústrias de fabricação de baterias” de “chumbo” em meio “ácido”. Deixou de ser utilizado em substância antidetonante na gasolina automotiva em 1989.

- Enxofre Reduzido Total (ERT)

Encontrado com maior frequência nas emissões provenientes de “refinarias de petróleo, fábricas de celulose, plantas de tratamento de esgoto e produção de rayon@-viscose”, na forma de “sulfeto de hidrogênio, metil-mercaptana, dimetil-sulfeto, dimetil-dissulfeto” e dissulfeto de carbono. Também podem ocorrer naturalmente, devido à degradação microbológica anaeróbia de proteínas e matéria orgânica contendo sulfatos.

-“Oxidantes Fotoquímicos”

“Mistura de poluentes secundários formados” por “reações entre Óxidos de Nitrogênio e Compostos Orgânicos Voláteis” (COVs), “na presença de luz solar”. “O principal produto desta reação é o ozônio”, “que é utilizado” como parâmetro “indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera”.

- **Compostos Orgânicos Voláteis (COVs):** serão abordados na sequência, com mais detalhes, por serem os poluentes objeto deste trabalho.

4.2.2.1 “Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)”

“São quaisquer compostos” do carbono, definidos como compostos orgânicos, “que participam de reações” atmosféricas, “com exceção do monóxido de carbono”, dióxido de carbono, “ácido carbônico”, carbonatos, “carbeto metálicos” e alguns compostos orgânicos que possuem reatividade fotoquímica desprezível, catalogados pela EPA (USEPA, 2017b).

Além dessa definição, existe uma outra definição mais ampla, encontrada na literatura, que estabelece que os COVs “são compostos orgânicos, cuja composição torna possível” a “sua evaporação” em temperatura e pressão ambientes. Esta definição abrange, também, os compostos orgânicos que interferem na qualidade do ar de ambientes fechados e causam problemas de saúde (USEPA, 2017b).

Considerando que, quanto mais volátil é uma substância, menor é o seu ponto de ebulição, a volatilidade de um composto orgânico pode ser definida e classificada pelo seu ponto de ebulição.

De acordo com a “União Europeia, COVs são compostos orgânicos com” ponto de ebulição “inicial menor ou igual a 250°C” aferidos à pressão “de 101,3 kPa” ou uma atmosfera (UNIÃO EUROPEIA, 2004).

“A Organização Mundial de Saúde (OMS)” classifica os compostos orgânicos “que interferem na qualidade do ar” de ambiente fechados em:

- “Compostos Orgânicos Muito Voláteis” (VVOCs)
- “Compostos Orgânicos Voláteis” (COVs)
- “Compostos Orgânicos” Semivoláteis (SVOCs)

No Quadro 3, são apresentados alguns exemplos de compostos orgânicos relacionados a esta classificação.

Quadro 3 – Compostos Orgânicos Voláteis de acordo com a OMS

Componentes	Faixa de temperatura (°C)	Exemplos
VVOC (<i>Very Volatile Organic Compounds</i>) (*1)	<0 a 50 - 100	Propano, butano, cloreto de metila
VOC (<i>Volatile Organic Compounds</i>) (*2)	50 - 100 a 240 - 260	Formaldeído, d-limoneno, tolueno, acetona, etanol, 2-propanol, hexanal
SVOC (<i>Semi Volatile Organic Compounds</i>) (*3)	240 - 260 a 380 - 400	Pesticidas (DDT, clordano, plastificantes (ftalatos), retardadores de fogo (PCBs, PBB)

Nota:

(*1) Compostos Orgânicos Muito Voláteis

(*2) Compostos Orgânicos Voláteis

(*3) Compostos Orgânicos Semivoláteis

Fonte: adaptado de WHO (1989)

De acordo com o “Plano de Monitoramento das Emissões Atmosféricas – PME A”, os COVs são classificados em semivoláteis e voláteis, conforme Quadro 4.

Quadro 4 – Compostos Orgânicos Voláteis de acordo com o PME A

Tipo de composto	Ponto de Ebulição (°C)
Semi-volátil	120 a 300
Volátil	30 a 120

Fonte: adaptado de CETESB (2010)

Observa-se que a classificação dos COVs estabelecida pela OMS é mais específica que aquela estabelecida no PME A e inclui compostos cujos pontos de ebulição estão abaixo de 30 °C e podem interferir na qualidade do ar de ambientes fechados.

De acordo com a sua composição e toxicidade, os COVs podem ainda ser “classificados como substâncias tóxicas que abrangem desde hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos a outras substâncias que contêm em” suas estruturas moleculares “átomos de oxigênio, nitrogênio, halogênios e enxofre (HUNTER e OYAMA, 2000)”.

No Quadro 5 são apresentadas “as classes de compostos orgânicos voláteis”.

Quadro 5 – “Classes de Compostos Orgânicos Voláteis”

Hidrocarbonetos	Exemplos	Outros grupos de compostos orgânicos	Exemplos
Alcanos (Parafinas)	Propano, butano, octano	Álcoois	Metanol, Etanol
Alcenos (Olefinas)	Etileno	Aldeídos	Formaldeído
Alcinos	Acetileno	Cetonas	Metiletilcetona
Alcadienos	1,3 – Butadieno	Ácidos orgânicos	Ácido Fórmico
Aromáticos	Tolueno, Benzopireno	Hidroperóxidos	PAN*
		Haleto orgânicos	Cloreto de vinila Bromobenzeno
		Compostos de Enxofre	Dimetil sulfeto
		Compostos de nitrogênio	Trimetilamina

Nota: * Nitrato de Peroxiacetila

Fonte: Adaptado de HUNTER e OYAMA (2000)

Também existe um grupo significativo de COVs, de origem biogênica, constituídos por isoprenos e terpenos (SCHIRMER e QUADROS, 2010).

Ressalta-se que as emissões de COVs são objeto deste trabalho.

4.3 FONTES DE “POLUIÇÃO DO AR”

“São consideradas fontes de poluição do ar todas as obras, atividades, instalações, empreendimentos, processos”, operações, “dispositivos móveis ou imóveis, ou meios de” transporte que, direta ou indiretamente, causem ou possam causar poluição ao meio ambiente” (SÃO PAULO, 1976b).

4.3.1 Classificação “das fontes de poluição do ar”

Existem várias classificações para as fontes de “poluição do ar”, apresentadas a seguir:

- Fontes biogênicas de poluição do ar

São definidas como fontes associadas à natureza (FRIEDRICH, 2009, SEINFELD e PANDIS, 2006) e podem ser citadas como exemplo:

- Vegetação: entre as emissões, destacam-se os compostos orgânicos voláteis não metânicos, como os terpenos;
- Vulcões: dentre as principais emissões, destacam-se os “compostos nitrogenados e sulfurados”, além do “material particulado”;
- “Queima de biomassa e incêndios florestais naturais”: as emissões mais significativas são o “monóxido de nitrogênio, material particulado, monóxido e dióxido de carbono, e compostos orgânicos voláteis”;
- Solos: uma das principais emissões são os compostos de nitrogênio, gerados pela biodegradação bacteriana;
- Relâmpagos: geram por descarga elétrica na atmosfera “óxidos de nitrogênio (NO_x)”;
- “Processos anóxicos do solo”, como, por exemplo pântanos: podem gerar metano.

- Fontes antropogênicas de poluição do ar

São as fontes associadas às atividades humanas e ocorrem predominantemente em regiões urbanas e industrializadas (HESTER e HARISSON, 1995). São exemplos destas fontes as indústrias, veículos, termelétricas, entre outras.

Outra forma de classificação das fontes é em relação à mobilidade, conforme descrito a seguir:

- Fontes estacionárias

Referem-se às “fontes industriais e de geração de energia. Em geral, as emissões de poluentes provenientes dessas fontes decorrem dos processos de fabricação e transformação” de “produtos, da queima de combustíveis para a” produção “de energia necessária ao seu funcionamento, ou mesmo da movimentação de materiais” (provocando poeiras) (BRASIL, 2014).

- Fontes móveis

“São os veículos automotores, como caminhões, ônibus, carros e motos, bem como aeronaves, embarcações e locomotivas, que, para gerar energia, queimam” combustíveis, “emitindo uma série de poluentes” (BRASIL, 2014).

Podem ser subclassificadas em “fontes móveis *on-road* e *off-road*, sendo as primeiras os veículos que circulam nas vias, como carros, caminhões, ônibus e motos”.

“As fontes *off-road* seriam, por exemplo, as máquinas de canteiros de obras, tratores, aeronaves, embarcações e trens” (LENTS et al., 2010).

Já para a realização de inventários de emissões de fontes, são utilizadas as seguintes classificações (CETESB, 2019):

- Fontes fugitivas

“Lançamento difuso na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte desprovida de dispositivo projetado para dirigir ou controlar seu fluxo”. As emissões fugitivas de COVs podem ocorrer através de vazamentos em bombas, compressores, válvulas e flanges de tubulações de plantas industriais, enquanto que as de material particulado são causadas pela incidência de vento em pilhas a céu aberto, lavra, movimentação de materiais pulverulentos, entre outros (BRASIL, 2007).

- “Fontes evaporativas”

“São aquelas cujas emissões” se originam na “emanação de vapores voláteis” de tanques de armazenamento de produtos (CETESB, 2019a).

- Fontes abertas

São as fontes que ocorrem em áreas a céu aberto, onde uma água residuária, acumulada, em escoamento ou submetida a tratamento permanece em contato com o ar. São exemplos destas fontes redes de drenagem, lagoas de estabilização, separadores de água e óleo (CETESB, 2019a).

- “Fontes fixas”

“São qualquer instalação, equipamento ou processo, situado em local fixo, que libere ou emita matéria para a atmosfera, por emissão pontual ou fugitiva” (BRASIL, 2007).

4.4 ORIGEM DAS EMISSÕES DE COVs NO MEIO AMBIENTE

Para o trabalho em questão, foram pesquisadas as fontes de emissão de COVs.

São consideradas como fontes naturais de emissão de COVs a vegetação, os “vulcões (compostos nitrogenados e sulfurados)” e a “queima de biomassa e incêndios florestais” (FRIEDRICH, 2009; SEINFELD e PANDIS, 2006).

De “todas essas fontes naturais, a principal fonte de” COVs é “a vegetação” e “as florestas” são o “principal agente contribuinte (CALFAPIETRA et al., 2009; LELIEVELD et al, 2008; NETO et al, 2007)”.

“A nível global, a vegetação é responsável por 98% de todas as emissões de compostos orgânicos voláteis não-metânicos”. “Desse total, a maior parte” é constituída por “isopreno (35 %) e terpenos (25%)” (GUENTHER et al., 2000).

“Compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) emitidos a partir de fontes naturais desempenham um papel importante na química da atmosfera, particularmente na baixa atmosfera (troposfera)”. Esses “compostos superam, muitas vezes, as emissões resultantes da atividade humana” (SCHIRMER e QUADROS, 2010).

As emissões de COVs de origem antropogênica variam de acordo com as atividades humanas. Podem ser destacadas as emissões provocadas por veículos a motor, o uso de solventes orgânicos, aterros de resíduos, emissões associadas a “processos industriais, refino de petróleo”, armazenamento e “distribuição de petróleo”, seus derivados e “gás natural, etc” (DERWENT, 1995).

As “emissões veiculares são consideradas as principais fontes de emissão de COVs em atmosferas urbanas. Elas acontecem devido à combustão incompleta de combustíveis e a perdas de combustível por emissões evaporativas” (LORA, 2000).

“Os hidrocarbonetos emitidos a partir da queima de combustíveis podem ser de dois tipos:”

- a) “hidrocarbonetos não queimados presentes no combustível, ou seja, não sofreram modificação pela combustão;”
- b) “compostos produzidos na combustão parcial dos hidrocarbonetos, por meio de reações complexas” como “craqueamentos, hidrogenação, desidrogenação, etc” GUIBET (1999).

Os “solventes orgânicos incluem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos clorados, compostos oxigenados tais como cetonas, álcoois, ésteres, dentre outros (PASSANT et al., 1995)”.

A utilização de solventes se “constitui numa das maiores fontes de emissão de” COVs, principalmente em ambientes fechados. Os COVs são emitidos pela evaporação dos solventes, que fazem parte da “formulação de materiais para revestimento (tintas, adesivos, vernizes), materiais para forros e pisos, materiais de limpeza (desembaçadores de vidro, desinfetantes”, desengraxantes), etc (CRUMP, 1995).

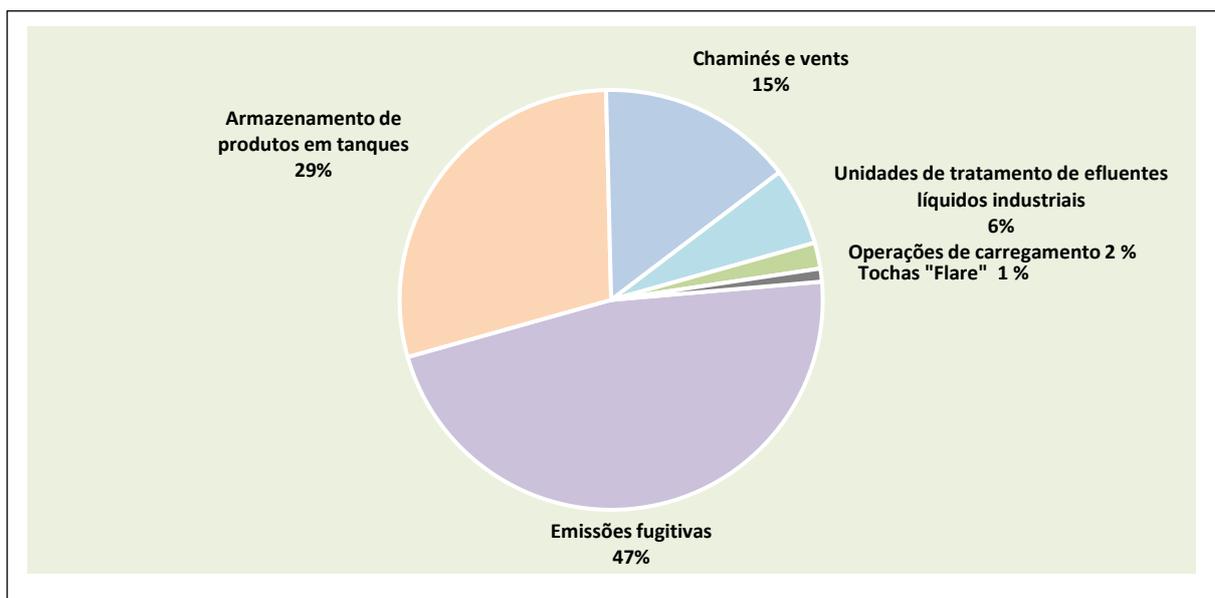
Em aterros sanitários é gerado o lixiviado ou chorume, que pode ser definido como a fase líquida dos resíduos sólidos aterrados que percola através da massa de resíduos e remove substâncias e materiais dissolvidos. Quanto maior a quantidade de líquido percolado, maior é a quantidade de poluente no lixiviado (HAMADA, 2003).

Entre os poluentes presentes no lixiviado encontram-se COVs como o tolueno e o diclorometano, “que podem causar” efeitos prejudiciais “à saúde humana”, e ácidos voláteis, como o ácido acético (BAIRD, 2002).

Também foram encontrados no lixiviado, em diferentes concentrações, outros hidrocarbonetos clorados voláteis, fenóis e cresóis (SCHIOPU e GAVRILLESCU, 2010).

Nas indústrias petroquímicas, as maiores fontes de emissão de COVs “são os tanques de armazenamento de produtos”, fontes de combustão, que liberam as emissões por meio de chaminés, e “emissões fugitivas” de “equipamentos e componentes de linhas de processo”, conforme a distribuição mostrada na Figura 9.

Figura 9 – Emissões de COVs em indústrias petroquímicas



Fonte: Dados (YEN et al., 2009). Gráfico elaboração própria

No processamento do petróleo, “as principais fontes de emissão de” COVs “para atmosfera são” (CETESB, 2014a):

- Armazenamento do petróleo cru e dos produtos derivados do refino do petróleo, que são mantidos em tanques com teto flutuante ou tanques com teto fixo, com selo flutuante;
- Queima de “combustíveis de refinaria ou combinados com outros combustíveis, para a produção de energia” em caldeiras, fornos e turbinas a gás;
- Sistema de Tocha (FLARE), onde ocorre a queima de gases gerados em anomalias de processo, abertura de válvulas de alívio de pressão e procedimentos de partidas ou paradas de setores da refinaria;
- Unidades de hidrotreatamento (HDT) para obtenção de gasolina, querosene e óleo diesel;
- Unidade de produção de coque;
- Unidades de recuperação de gases, provenientes do craqueamento catalítico;
- Emissões provenientes de “separadores água-óleo e tanques de recebimento de águas oleosas da estação de tratamento de despejo industrial (ETDI)”;
- Emissões fugitivas provenientes de equipamentos e “componentes de linhas de processo tais como válvulas, bombas, flanges”, selos “de vedação” de bombas e “outros equipamentos” utilizados no processo de refino do petróleo.

“Outras fontes de emissão de COVs” são “as bases de combustíveis” gasosos (GLP – Gás Liquefeito de Petróleo). Nesses empreendimentos, os COVs são provenientes das operações de enchimento e decantação para todos os tipos de botijões e cilindros industriais, medição do nível dos vasos de pressão e dispositivos e acessórios de tubulações (CETESB, 2020b).

Também encontramos emissões de COVs nas bases de combustíveis líquidos, que são objeto deste trabalho, provenientes dos tanques de armazenamento de combustíveis e produtos químicos, “das operações de carregamento e descarregamento de caminhões-tanque” ou vagões-tanque, “e dispositivos e acessórios de tubulações” (CETESB, 2020b).

4.5 CARACTERÍSTICAS DAS OPERAÇÕES EM BASES DE COMBUSTÍVEIS

As bases de combustíveis são imóveis destinados “ao recebimento, armazenamento e expedição de derivados de petróleo e biocombustíveis”, compostos “por tanques ou recipientes estacionários de GLP, tubulações, equipamentos, sistema de combate a incêndio, sistema de drenagem e tratamento de efluentes, sistema elétrico, bacias de contenção, à exceção das instalações de GLP, plataforma de carregamento e de descarregamento, vias internas de circulação e edificações” (ANP, 2019).

A origem da maioria dos combustíveis recebidos pelas bases de combustíveis localizadas em Paulínia é a Replan, que “é a maior refinaria” brasileira, com “capacidade de processamento de petróleo” de 69 “mil m³/dia, o equivalente a 434 mil barris. Sua produção corresponde a aproximadamente 20% de todo o refino de petróleo no Brasil, processando quase a sua totalidade de petróleo nacional, grande parte” oriunda “da Bacia de Santos (pré-sal)”. Os principais produtos obtidos no processamento do petróleo são: “gasolina, querosene de aviação (QAV), gás liquefeito de Petróleo (GLP), nafta petroquímica” (NPQU), “propeno, óleo diesel, óleo combustível, asfalto, resíduo aromático” (RARO), “coque, enxofre” e gasóleo (PETROBRAS, sd).

A gasolina, o QAV, os óleos combustíveis, “o óleo diesel e o gás liquefeito de petróleo (GLP)” são armazenados nessa refinaria e, posteriormente, por meio de oleodutos e gasodutos, são transferidos às bases de combustíveis, onde são armazenados temporariamente, para posterior distribuição aos postos de abastecimento.

Em áreas industrializadas, principalmente em regiões onde há refinarias de petróleo, existem inúmeras bases de combustíveis próximas às refinarias, dedicadas ao armazenamento e à distribuição dos combustíveis derivados de petróleo e álcool. Estas bases de combustíveis emitem quantidades relevantes de COVs para a atmosfera, provenientes das seguintes fontes:

- Evaporativas: provenientes dos tanques de armazenamento;
- Fugitivas: originadas em dispositivos, acessórios de tubulações e no carregamento de caminhões-tanque e vagões-tanque;
- Abertas: separador água óleo, redes de drenagem;
- Fixas: quando são utilizadas caldeiras, destiladores, aquecedores, etc.

4.5.1 Fontes evaporativas – Tanques de armazenamento de combustíveis líquidos

As emissões atmosféricas provenientes do armazenamento de combustíveis líquidos ocorrem devido à evaporação e à movimentação do líquido armazenado. As “emissões variam de acordo com o tipo” do tanque de armazenamento, conforme descritos a seguir (USEPA, 2020).

4.5.1.1 Tanques de teto fixo

Podem ser verticais ou horizontais, conforme descrição a seguir:

- Tanques verticais de teto fixo

Neste tipo de tanque ocorrem principalmente as emissões atmosféricas associadas ao líquido em repouso e aquelas causadas pela movimentação do líquido.

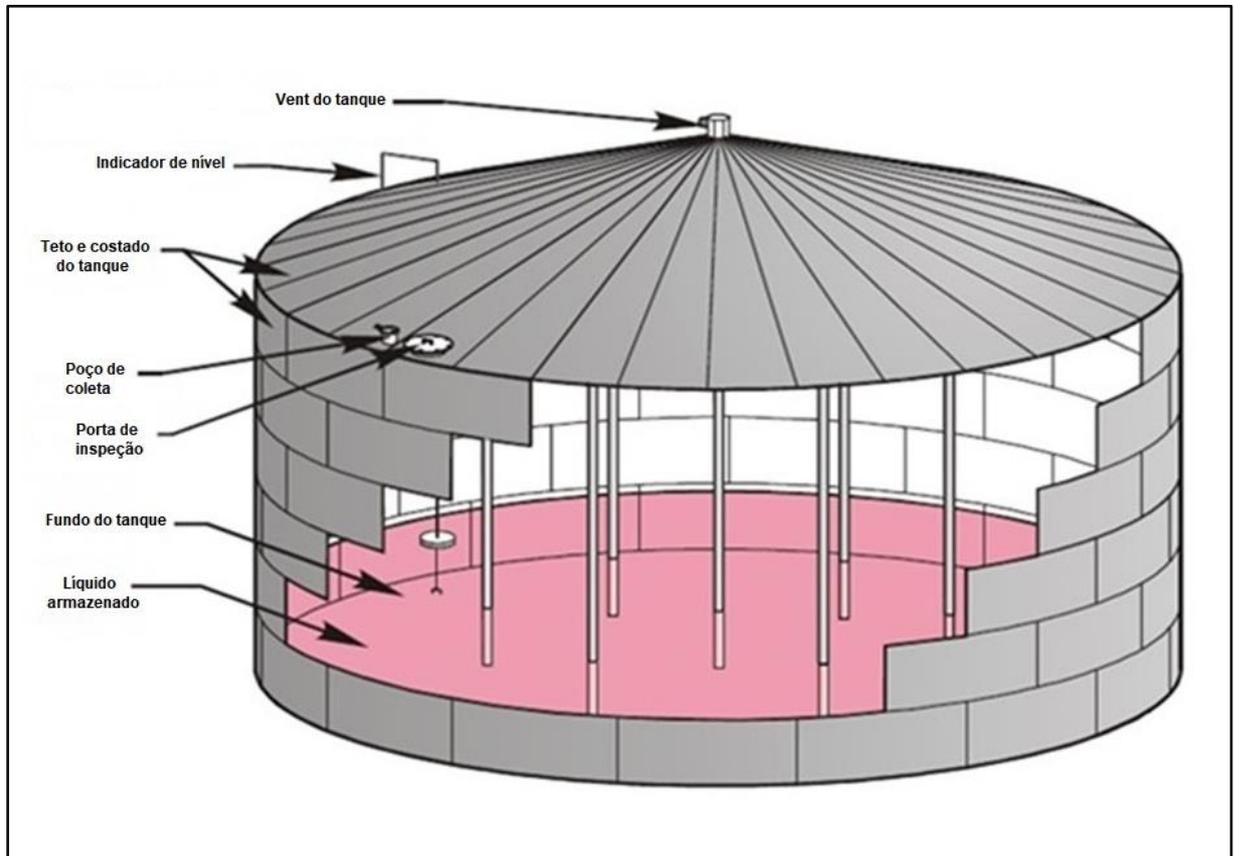
As emissões atmosféricas associadas ao líquido em repouso, “ocorrem devido à expansão e contração do vapor”, causadas por variações da temperatura ambiente.

Se o tanque for provido de válvula de alívio de pressão e vácuo, o vapor somente será liberado para a atmosfera quando a pressão do vapor exceder o valor de pressão da válvula de alívio.

As emissões relacionadas à movimentação do líquido ocorrem durante o enchimento do tanque. Quando o nível de líquido aumenta, a pressão do vapor no espaço acima do líquido também aumenta, fazendo que o vapor seja liberado através do *vent*. Não são significativas as emissões durante o esvaziamento do tanque, porque o aumento do espaço ocupado pelo vapor, acima do líquido, é maior que o aumento do volume de vapor, devido à taxa de evaporação.

Um terceiro tipo de emissão em tanques de teto fixo, menos representativa, é conhecido por evaporação *flash*. Este tipo de emissão ocorre devido ao desprendimento instantâneo de bolhas de vapor do meio líquido, devido a uma queda brusca de pressão, que ocorre quando o tanque recebe um líquido pressurizado (USEPA, 2020).

Um exemplo de tanque de teto fixo é mostrado “na Figura” 10.

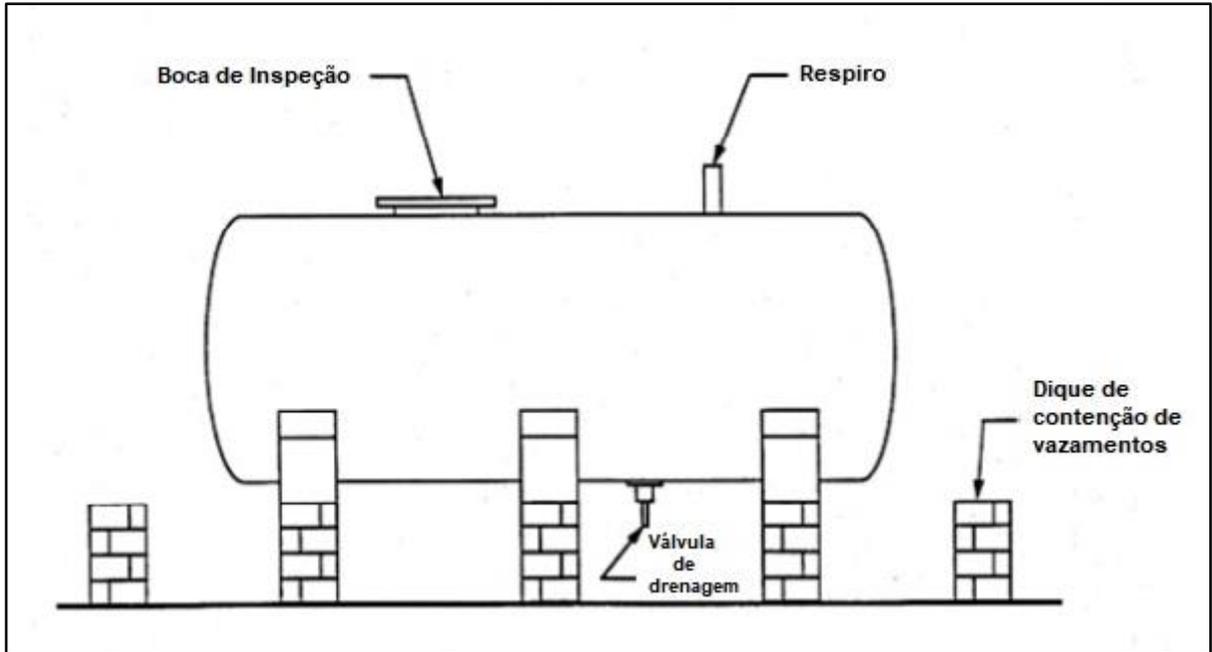
Figura 10 – Tanque de teto fixo

Fonte: adaptado de USEPA (2020)

- Tanques horizontais

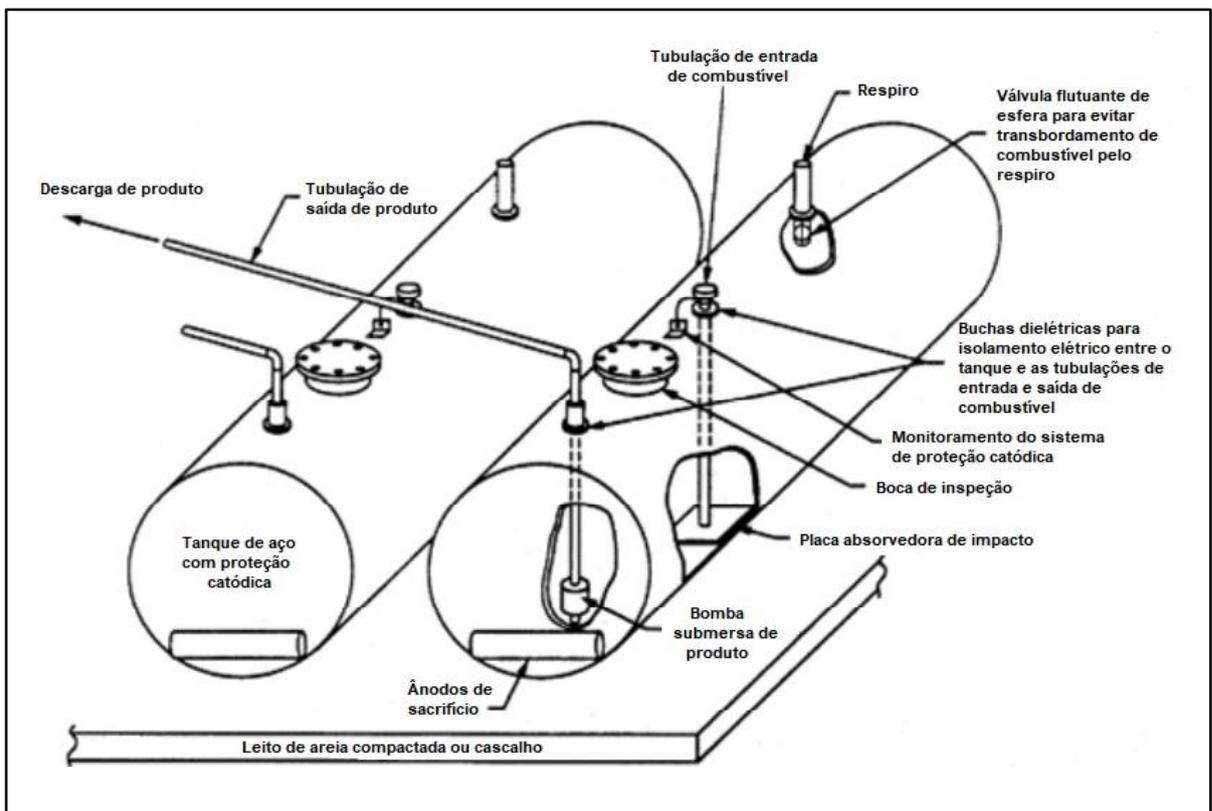
São utilizados para o armazenamento aéreo e subterrâneo de produtos, conforme Figuras 11 e 12, são construídos em aço, aço recoberto por camada de fibra de vidro ou fibra de vidro reforçada com poliéster, e têm características descritas a seguir (USEPA, 2006):

Figura 11 – Tanque horizontal aéreo



Fonte: adaptado de USEPA (2006)

Figura 12 – Tanque horizontal subterrâneo



Fonte: adaptado de USEPA (2006)

- Geralmente são tanques pequenos, com capacidade de armazenamento inferior a 75 m³, com comprimento não superior a seis vezes o diâmetro, para garantir a integridade estrutural;
- Tanques horizontais subterrâneos têm proteção catódica para evitar a corrosão do costado do tanque. A proteção é mantida por meio de ânodos de sacrifício, diretamente fixados no tanque ou conectados a ele por um sistema de corrente impressa. Contudo, a proteção catódica não é mais amplamente usada em refinarias e bases de combustíveis, devido ao uso de inibidores de corrosão nos produtos derivados de petróleo;
- As fontes de emissão dos tanques horizontais aéreos são as mesmas que ocorrem nos tanques verticais de teto fixo;
- As emissões geradas nos tanques horizontais subterrâneos são causadas, principalmente, pela movimentação do líquido. Perdas associadas à variação de temperatura e pressão barométrica não são relevantes (USEPA, 2006).

4.5.1.2 – Tanques verticais de teto flutuante

De acordo com USEPA (2020), os tanques verticais de teto flutuante podem ser externos, internos e reformados (tipo domo).

- Tanques verticais de teto ou cobertura flutuante externa

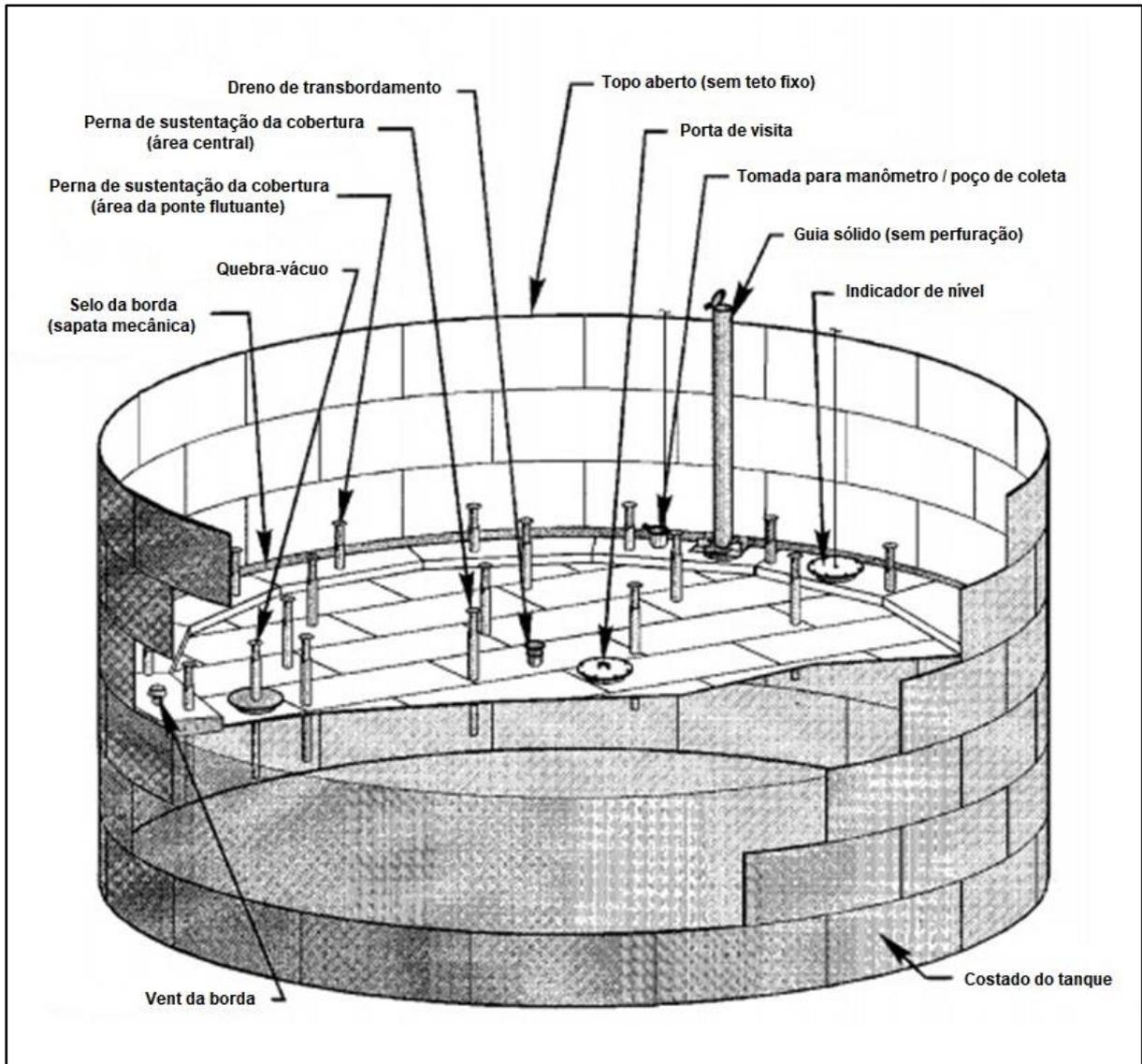
São tanques constituídos por um costado metálico cilíndrico, com o topo aberto, provido de um teto ou membrana, que flutua na superfície do líquido armazenado, subindo e descendo com o nível do líquido.

O teto ou cobertura flutuante é construído de placas soldadas, tem alguns acessórios, para o controle operacional do tanque, e um selo de vedação ao redor da cobertura, que permanece em “contato com a parede do tanque”, quando o teto “desliza”.

O teto ou cobertura flutuante podem ser de três tipos: panela, pontão e *deck* duplo (dupla cobertura), sendo os dois últimos os mais comuns.

No “tanque de teto flutuante externo do tipo pontão”, mostrado na “Figura 13”, o “teto” ou cobertura “flutuante” permanece apoiado em pontões, acima da superfície do líquido, e não há contato entre o líquido e o teto.

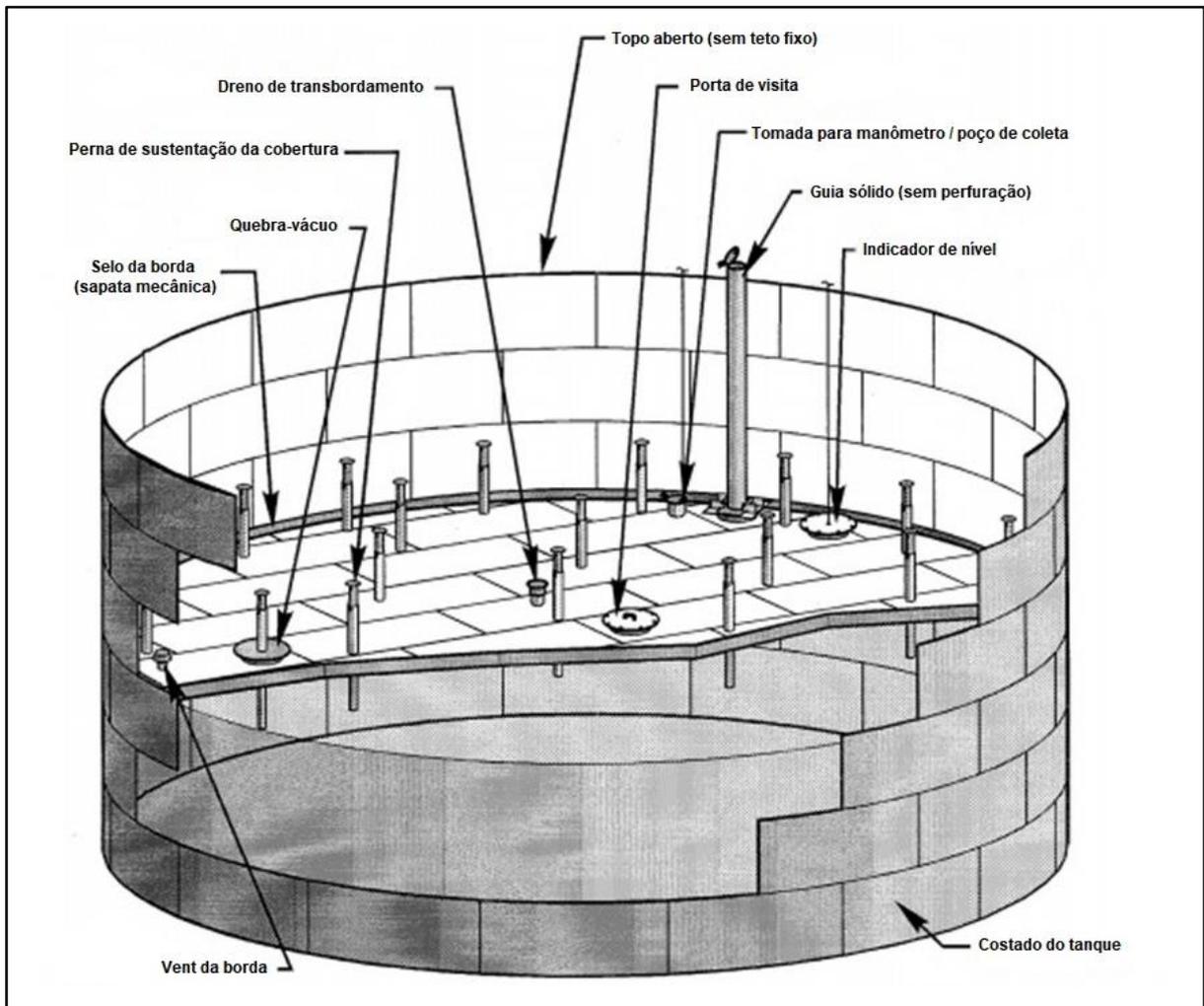
Figura 13 – “Tanque de teto flutuante externo do tipo pontão”



Fonte: adaptado de USEPA (2020)

No “tanque de teto flutuante externo” do tipo “dupla cobertura”, mostrado na “Figura 14”, o teto ou cobertura externa são constituídos, por exemplo, por dois painéis de alumínio, com uma colméia de alumínio entre eles, e o conjunto flutua em contato direto com o líquido.

Figura 14 – “Tanque de teto flutuante externo do tipo duplo”



Fonte: adaptado de USEPA (2020)

“Nos tanques de teto flutuante” externo “as emissões” evaporativas estão relacionadas às perdas através do espaço existente entre o selo de vedação e o costado do tanque, pelos acessórios instalados no teto, pelas costuras das chapas do costado, se não forem soldadas, e devido à evaporação do líquido exposto na parede do tanque durante a operação de esvaziamento. Como o topo do tanque é aberto, a velocidade do vento influencia significativamente as emissões evaporativas neste tipo de tanque.

- Tanques de teto ou membrana flutuante interna

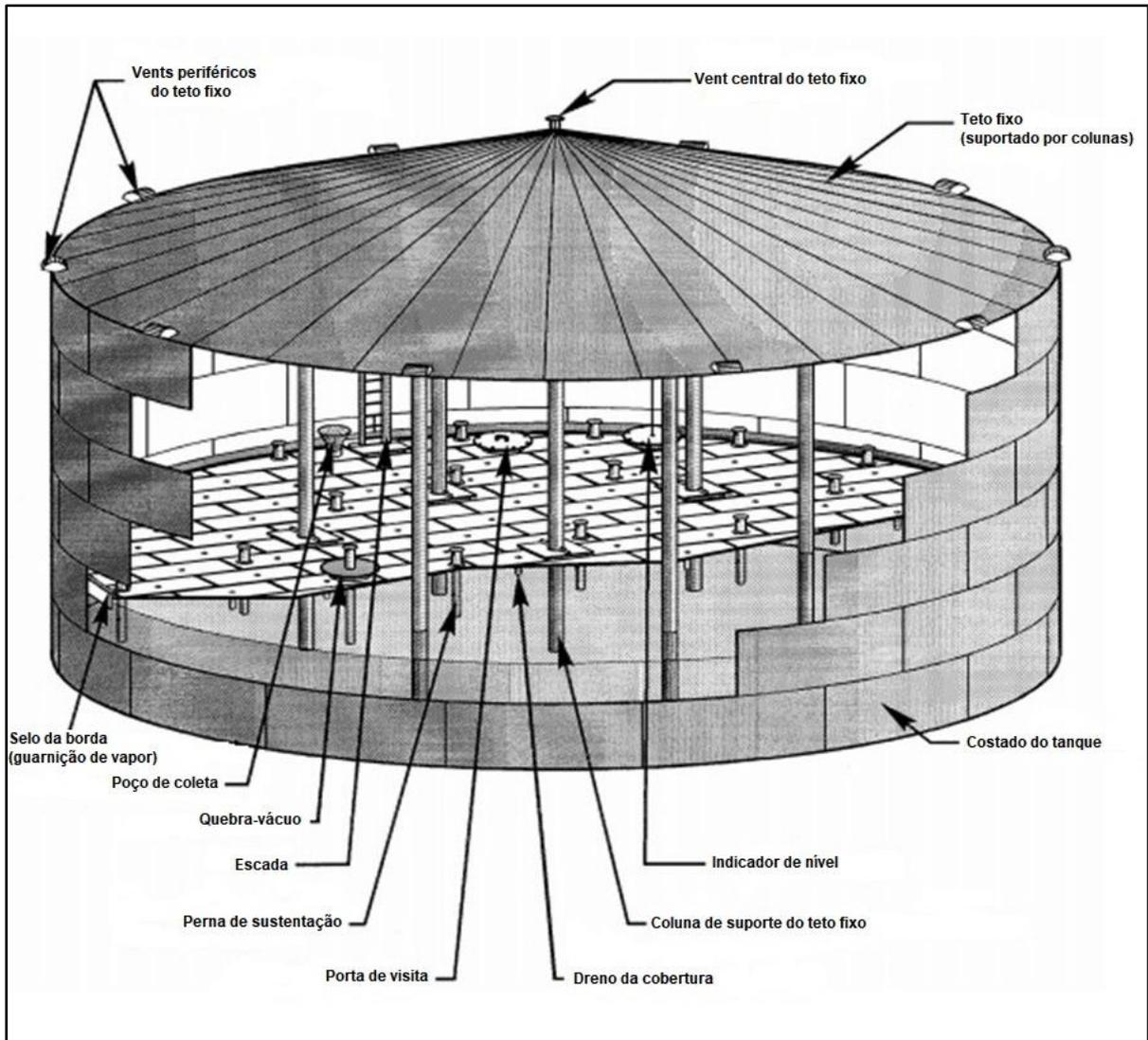
Nestes tanques, além de um teto fixo, há um teto ou membrana que flutua no interior do tanque.

“Existem dois tipos básicos de tanques” com “teto flutuante interno”: tanques nos quais “o teto” fixo é sustentado “por colunas verticais dentro do tanque” ou o “teto fixo” é “autoportante”, sem colunas internas de sustentação.

“O teto” ou membrana flutuante interna movimenta-se de acordo com o nível do líquido armazenado e essa cobertura, constituída de alumínio ou outro material compatível com o líquido armazenado, pode estar em contato direto com o líquido (cobertura com contato) ou permanece apoiada em pontões, acima do nível do líquido (cobertura sem contato) (USEPA, 2020).

Na Figura 15 é mostrado o tanque com teto flutuante interno, provido de teto fixo sustentado por colunas internas e a cobertura flutuante sustentada por pernas.

Figura 15 – “Tanque de teto flutuante interno”



Fonte: adaptado de USEPA (2020)

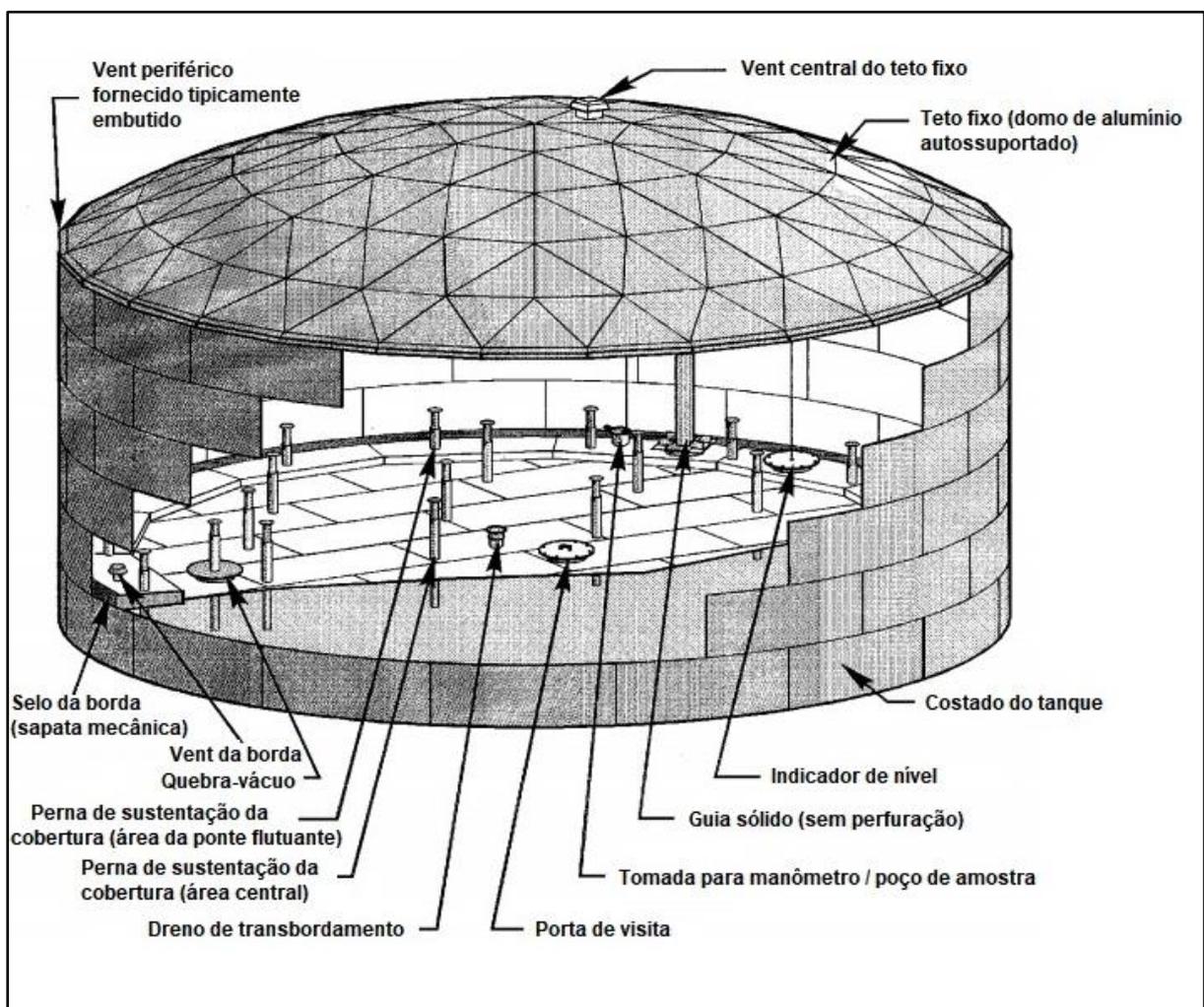
“Nos tanques” com “teto flutuante” interno “as emissões” evaporativas estão relacionadas “às perdas” através do espaço existente entre o selo de vedação e o costado do tanque, pelos acessórios instalados na cobertura metálica, pelas costuras das chapas do costado, se não forem soldadas, e pela evaporação do líquido durante a operação do tanque, através do respiro, que é aberto para a atmosfera, para evitar o acúmulo de vapores orgânicos no espaço acima da cobertura flutuante e, conseqüentemente, que seja atingido o limite de explosividade do combustível armazenado (USEPA, 2020).

- Tanques reformados (tipo domo)

São tanques de teto flutuante externo que foram reformados com a instalação de um teto fixo autoportante de alumínio, cuja função é evitar o contato das partes internas do tanque com o vento. Têm respiros permanentemente abertos para a atmosfera, no topo e ao redor do teto (USEPA, 2020).

Na figura 16 é mostrado um tanque reformado (tipo domo).

Figura 16 – Tanque reformado (tipo domo)



Fonte: adaptado de USEPA (2020)

As emissões evaporativas em tanques reformados são as mesmas encontradas nos tanques com teto flutuante interno.

4.5.2 Fontes fugitivas - Carregamento de caminhões-tanque e vagões-tanque

Os COVs gerados no enchimento de caminhões-tanque e vagões-tanque são consequência do deslocamento de vapores formados por três processos (USEPA, 2008):

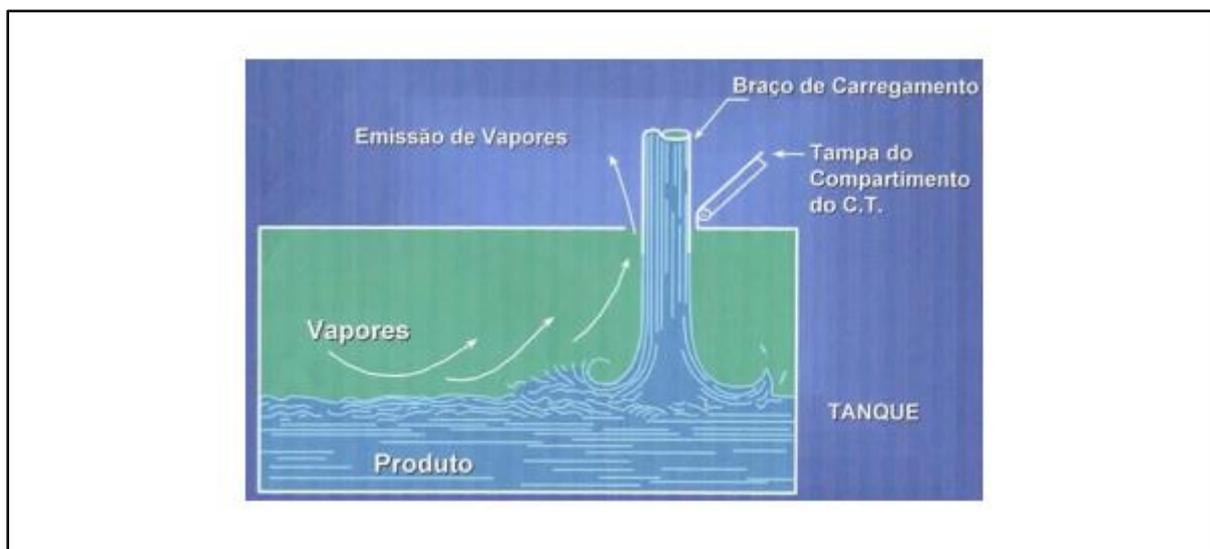
- Vapores existentes no tanque vazio por evaporação de produtos do carregamento anterior;
- Vapores em equilíbrio com a fase líquida que está sendo carregada no veículo tanque;
- Vapores gerados no interior do tanque, pela turbulência, que ocorre, quando o produto que está sendo carregado.

A quantidade de emissões geradas é função do método de carregamento dos caminhões-tanque e vagões-tanque, conforme descrito a seguir (USEPA, 2008):

- Carregamento livre (*Splash*)

Nesse tipo de carregamento, mostrado na Figura 17, o tubo de enchimento é mantido acima do bocal de entrada do líquido, o que causa turbulência do líquido, com desprendimento e perda de vapores. Se a turbulência for excessiva, gotículas da fase líquida são transferidas para a fase vapor, acarretando perdas ainda mais relevantes.

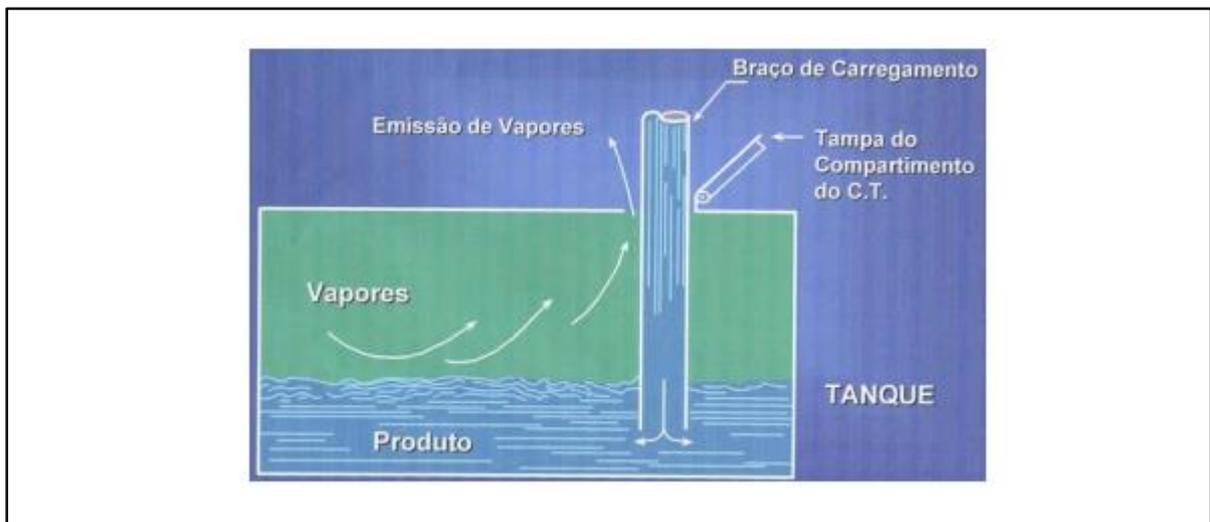
Figura 17 – Carregamento livre (*Splash*)



- Carregamento submerso (*Top loading*)

Nesse tipo de carregamento o tubo de enchimento é inserido no interior do tanque através da tampa superior (bocal) e se estende até próximo da parte inferior do tanque, permanecendo submerso na fase líquida durante o carregamento, como mostrado na Figura 18. A turbulência líquida é controlada de maneira significativa, gerando quantidade de vapor muito inferior ao carregamento livre.

Figura 18 – Carregamento submerso (*Top loading*)

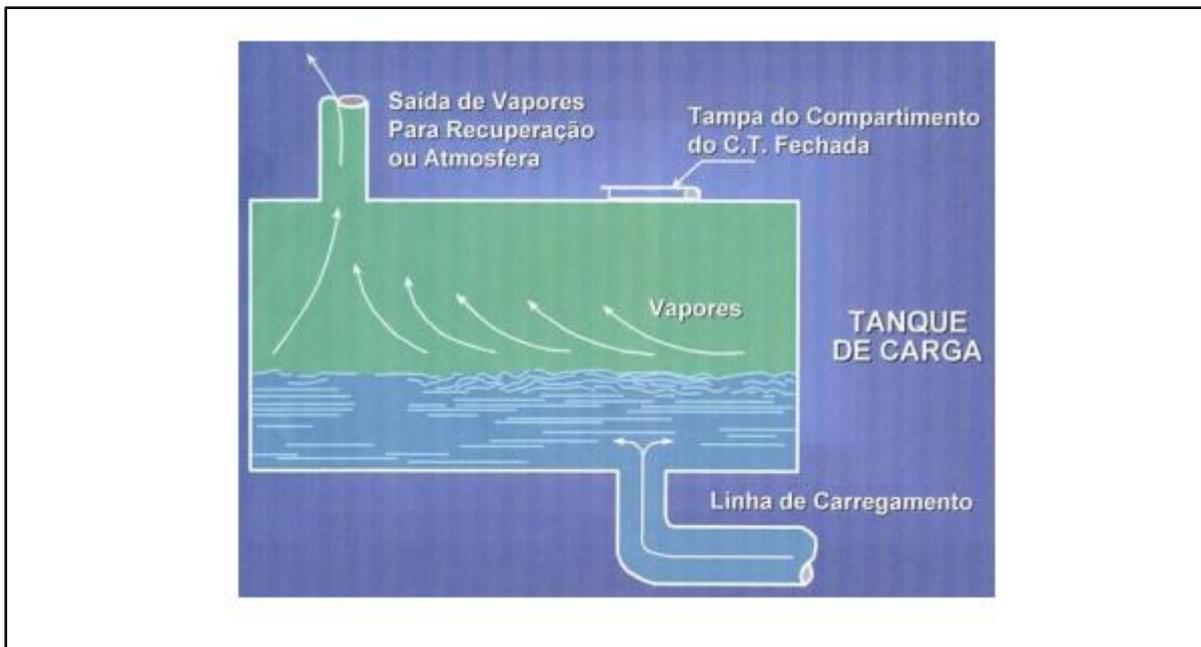


Fonte: adaptado de USEPA (2008)

- Carregamento por baixo (*Bottom loading*)

Nesse tipo de carregamento, conforme Figura 19, o combustível é transferido para o tanque através de “um tubo instalado no fundo do tanque do” veículo e a turbulência da fase líquida também é controlada de maneira considerável, com desprendimento de vapor muito inferior ao do carregamento livre.

Figura 19 – Carregamento por baixo (*Bottom loading*)



Fonte: adaptado de USEPA (2008)

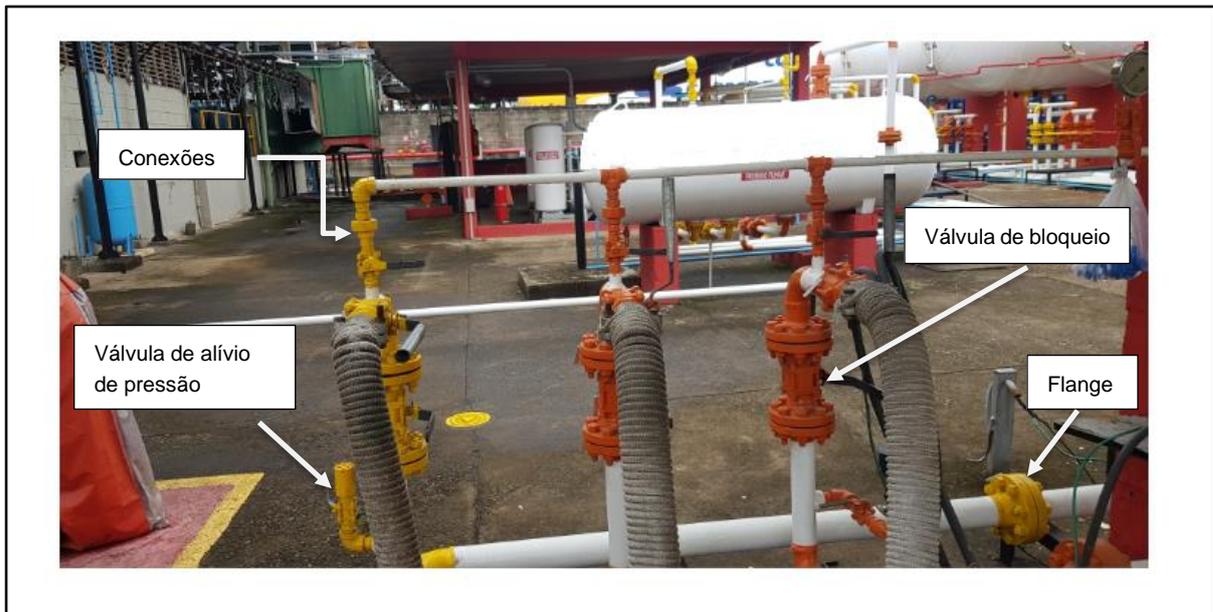
4.5.3 Fontes fugitivas - Dispositivos e acessórios de tubulações

As emissões de vapores de combustíveis em dispositivos e acessórios de tubulação se constituem em pequenas fontes de emissões fugitivas que, em função da quantidade destes dispositivos e acessórios, instalada por toda a área de uma base de combustível, tornam-se uma fonte relevante de emissões de compostos orgânicos voláteis. Os dispositivos e acessórios mais comuns, onde ocorrem emissões fugitivas, são descritos a seguir (USEPA, 2007):

- Selo entre a haste e o corpo de válvulas;
- Flanges e demais conexões de tubulações;
- Selo do eixo de bombas centrífugas;
- Selo do eixo de compressores;
- Junção de bombas e compressores com tubulações;
- Válvulas de alívio de pressão;
- Drenos abertos e respiros;
- Pontos de monitoramento de tubulação.

Na Figura 20 são mostrados alguns dispositivos e acessórios de tubulação mais comuns, que geram emissões fugitivas em bases de combustíveis.

Figura 20 – Dispositivos e acessórios de tubulação que geram emissões fugitivas



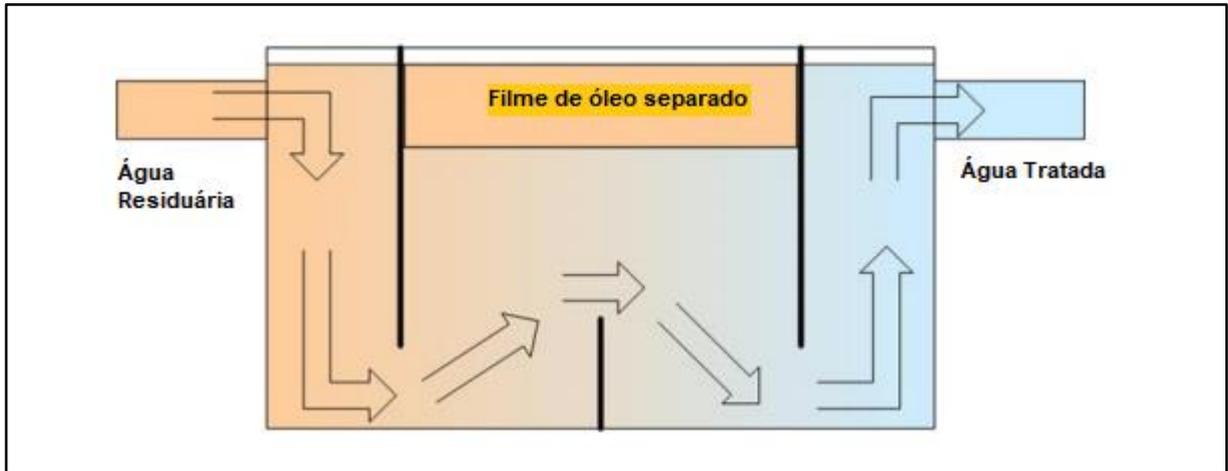
Fonte: acervo do Autor

4.5.4 Fontes abertas - Separador água óleo

Trata-se de um equipamento usado no tratamento de águas residuárias de bases de combustíveis, constituídas por água e óleo não emulsionados, onde a separação do óleo ocorre por diferença de densidade. Pode ser de dois tipos, conforme descrito a seguir (USEPA, 2013).

O separador água óleo é constituído por um reservatório de concreto, provido de defletores, conforme mostrado na Figura 21, que aumentam o tempo de retenção da água no reservatório e reduzem a sua turbulência. Ao se deslocar pelo reservatório, a água, mais densa, acumula-se na parte inferior e as gotas de óleo, mais leves, tendem a subir e formar um filme sobrenadante, que é recolhido através de tubos chamados *skimmers* ou por bombeamento. Na saída do reservatório é obtida a água tratada, que deverá atender os padrões de lançamento, seja no corpo receptor ou na rede pública coletora de esgotos para tratamento. Ainda há a borra oleosa que é destinada a unidade de terceiros para tratamento.

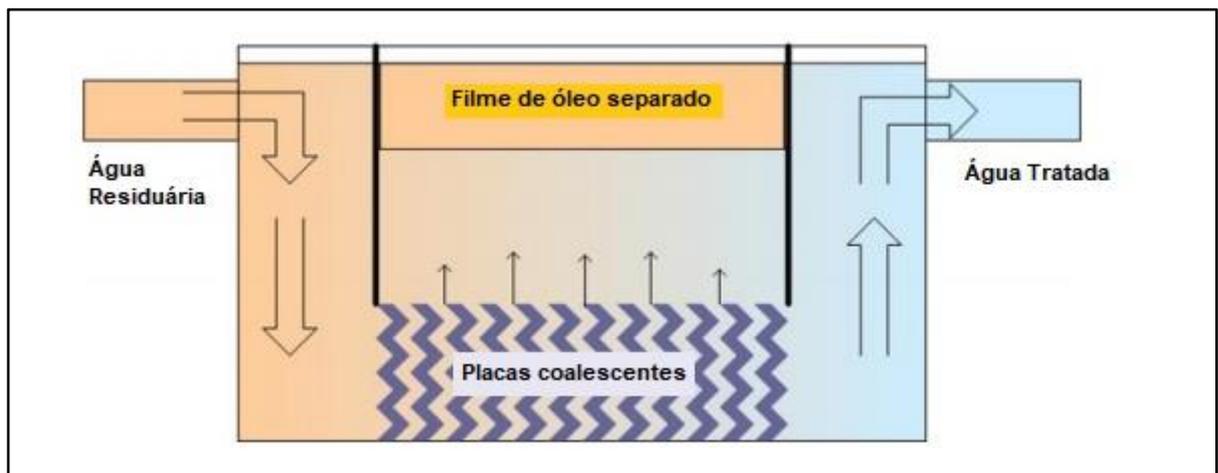
Figura 21 – Separador água óleo por diferença de densidade



Fonte: adaptado de USEPA (2013)

O separador água óleo com placas coalescentes, também é constituído por um reservatório de concreto, com defletores, conforme mostrado na Figura 22, mas provido de placas coalescentes, que garantem o fluxo laminar da água, o que possibilita a separação de gotas de óleo ainda menores, para formar a camada sobrenadante.

Figura 22 – Separador água óleo com placas coalescentes



Fonte: adaptado de USEPA (2013)

Em geral, os separadores água óleo são mantidos cobertos por tampas metálicas. Se permanecem abertos para a atmosfera, são fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis.

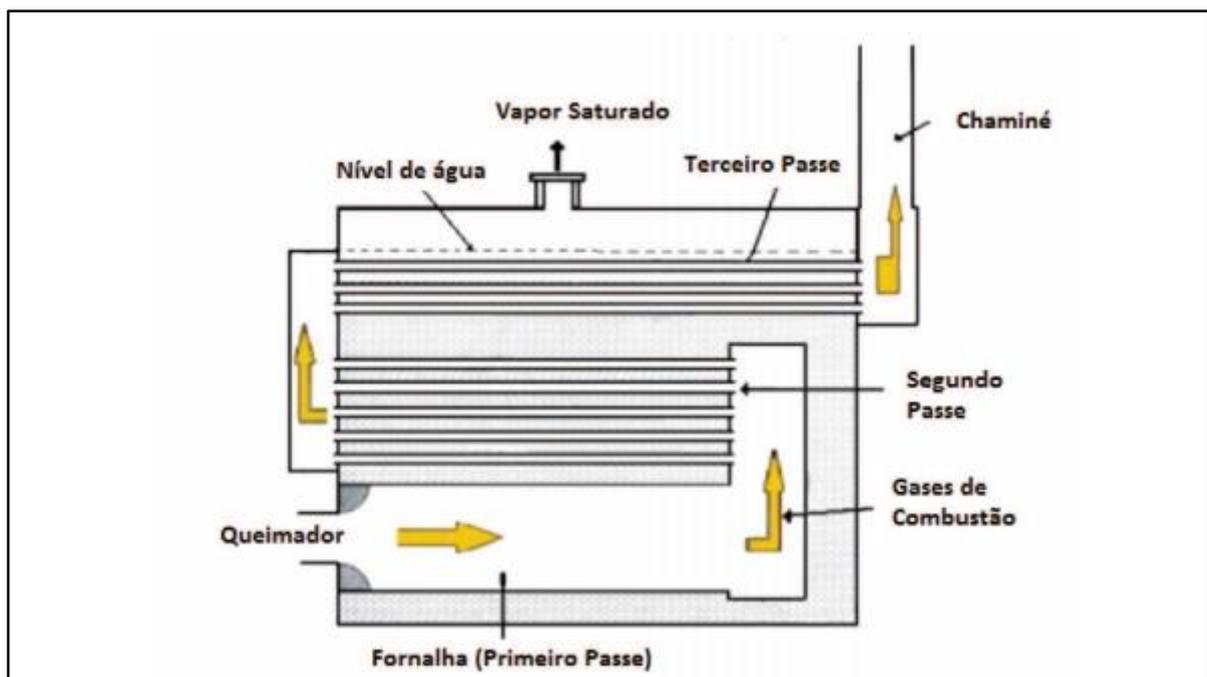
4.5.5 Fontes fixas - Caldeiras

As caldeiras são equipamentos que utilizam a energia proveniente “da queima de combustíveis” líquidos como “óleo diesel” e “óleo combustível”, gasosos, como gás natural e GLP, ou biomassa, para converter um fluido no estado líquido para o estado gasoso, denominado vapor, sob pressão superior à atmosférica. O vapor é a “principal fonte de aquecimento” na indústria química, “em reatores químicos, trocadores de calor, evaporadores, secadores”, destiladores e tanques de armazenamento de produtos. Também é utilizado em “setores industriais, como o metalúrgico, o metal-mecânico”, o de componentes eletrônicos, entre outros. “As caldeiras podem ser classificadas em flamotubulares”, aquatubulares “e mistas” (BIZZO, 2003).

- Caldeiras flamotubulares

Trata-se do primeiro tipo de caldeira construída. Conforme mostrado na Figura 23, “os gases quentes provenientes da queima do combustível” na fornalha “circulam no interior dos tubos, em um ou mais passes”. A fornalha e os tubos permanecem imersos em água, que se encontra no corpo da caldeira. Esse tipo de caldeira é amplamente utilizado para a produção de quantidades de vapor “até 10 t/h” e pressões de “até 10 bar” (BAZZO, 1995).

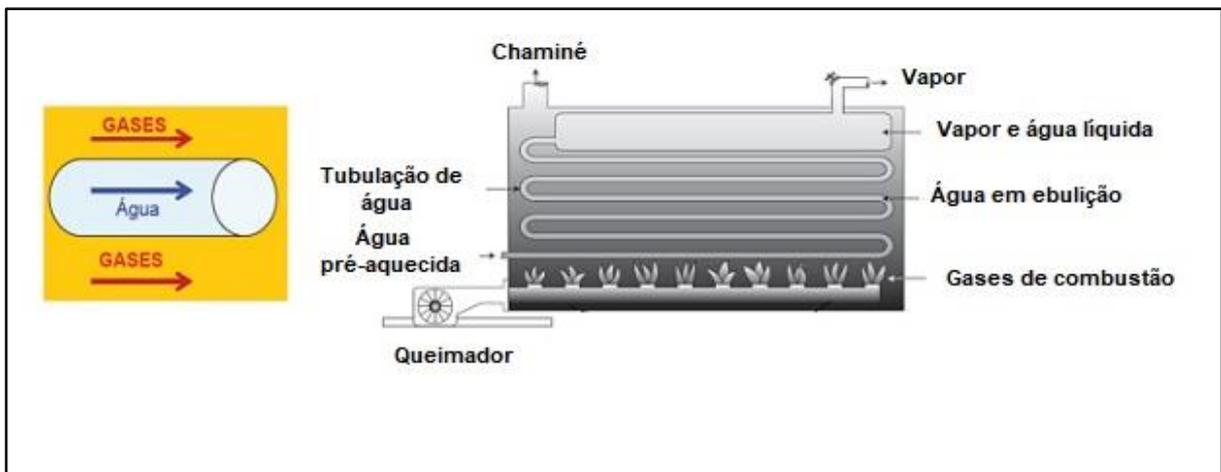
Figura 23 – Representação de uma caldeira flamotubular de 3 passes



- Caldeiras aquatubulares

Neste tipo de caldeira, a água circula pelos tubos e “os gases de combustão” pela área externa “dos tubos”. A figura 24 mostra o princípio de funcionamento desta caldeira (BOTELHO, 2011).

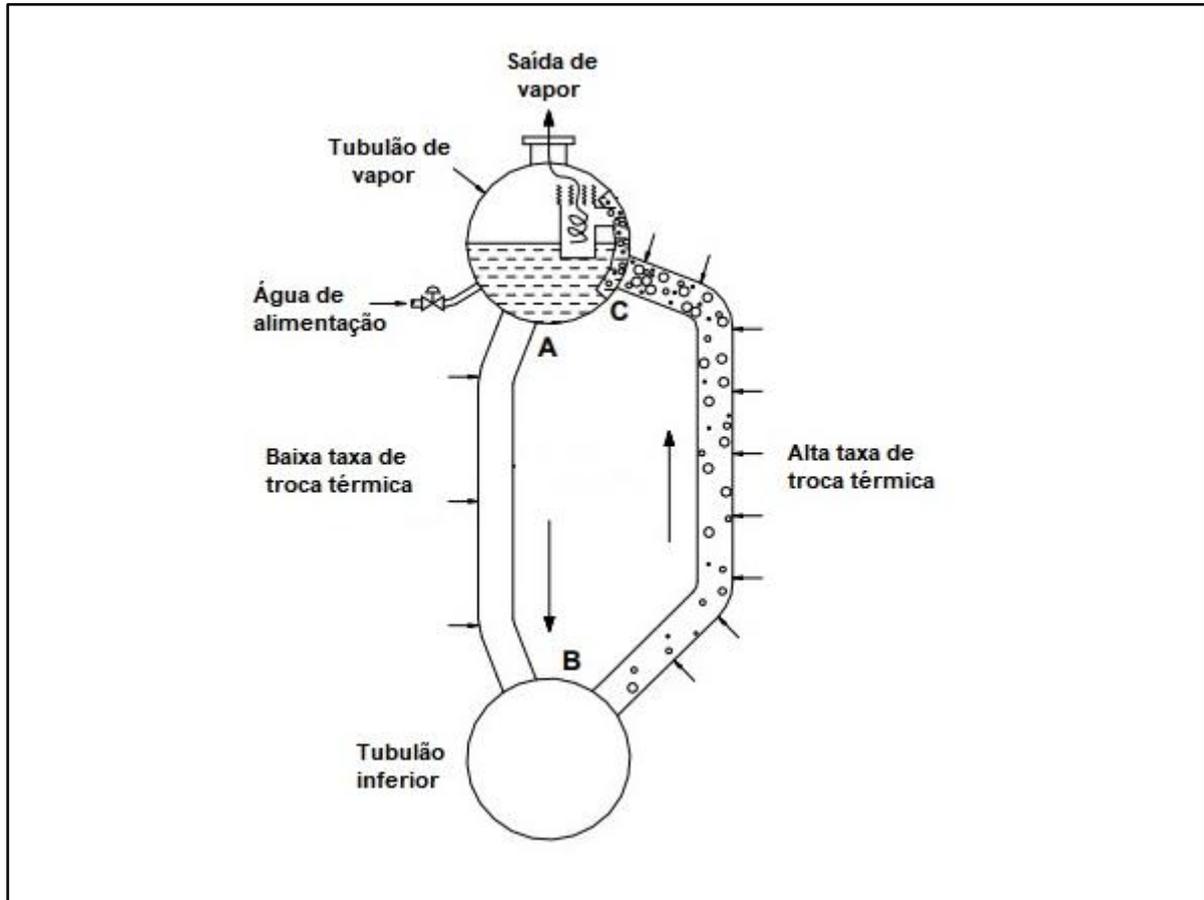
Figura 24 – Princípio de funcionamento de uma caldeira aquatubular



Fonte: adaptado de BOTELHO (2011)

Uma grande quantidade de caldeiras aquatubulares opera com convecção natural da água e a mistura água-vapor. Conforme mostrado na Figura 25, a diferença de temperatura do conjunto de tubos representados por AB e BC, relacionada ao resfriamento gradual dos gases de combustão, faz que a densidade da água na coluna AB seja maior do que a da mistura água-vapor na coluna BC. Essa diferença de densidade gera um fluxo descendente de água para o tubulão de lama (inferior) e um “fluxo ascendente” da “mistura água-vapor para o tubulão de vapor (superior)”, de forma cíclica (SANTINI e TELHADO, sd).

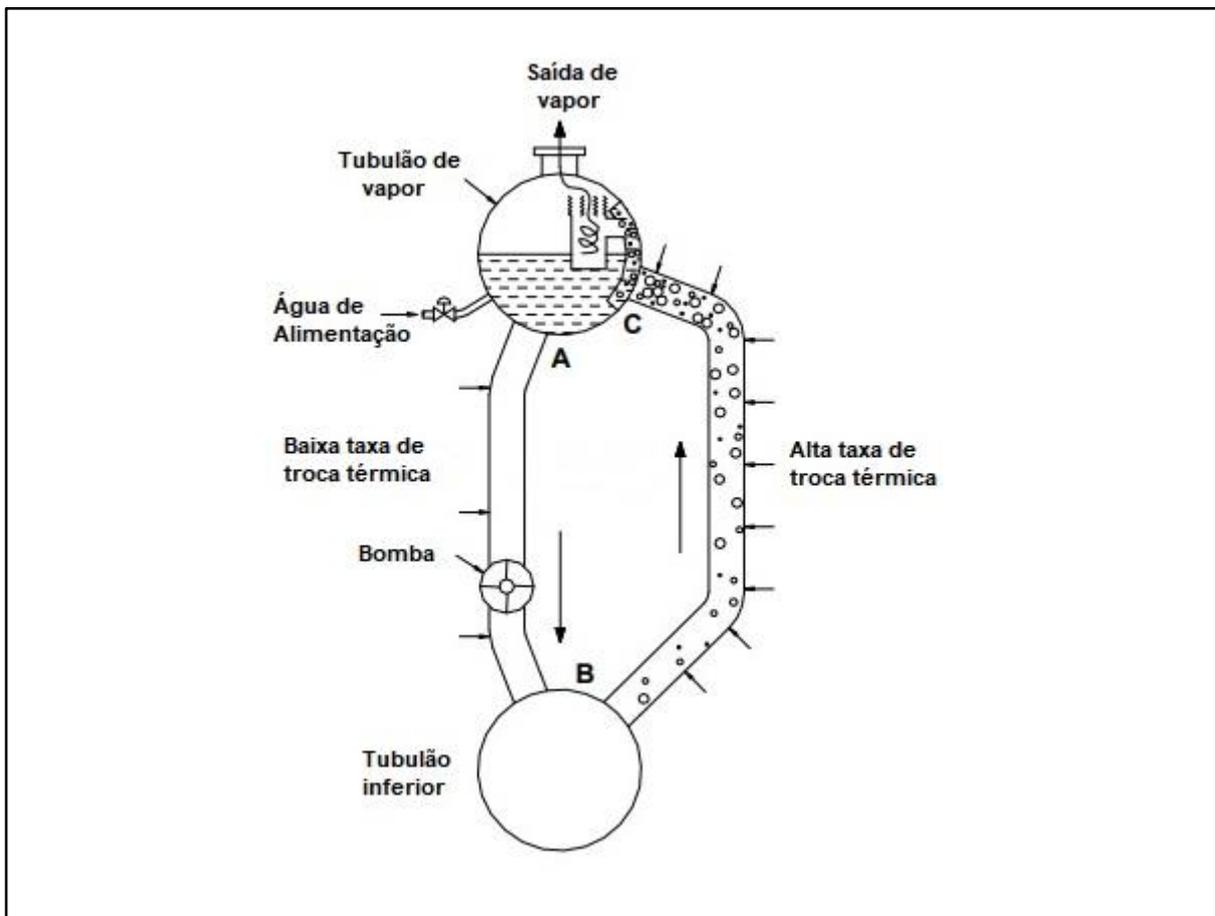
Figura 25 – Convecção natural da água em caldeira aquatubular



Fonte: SANTINI e TELHADO (sd)

Em caldeiras de alta pressão de vapor, a convecção natural é lenta, porque há uma redução considerável da diferença de densidade entre a água e a mistura água-vapor. Para atender à demanda de vapor, superior à quantidade gerada por circulação natural, é necessária a utilização de uma bomba para proporcionar uma circulação forçada da água de alimentação, conforme mostrado na figura 26. As caldeiras aquatubulares são utilizadas em processos industriais que utilizam elevadas quantidades de vapor, em pressões elevadas ou vapor superaquecido (SANTINI e TELHADO, sd).

Figura 26 – Convecção forçada da água em caldeira aquatubular



Fonte: SANTINI e TELHADO (sd)

- Caldeiras mistas

São caldeiras híbridas, que possuem tanto a parte aquatubular quanto a flamotubular. “São caldeiras flamotubulares, com uma antecâmara de combustão com paredes revestidas de tubos de água”, e são utilizadas em processos que é necessária a utilização de combustíveis sólidos. Na antecâmara ocorre “a combustão de sólidos”, depositados em “grelhas de diferentes tipos”, o que possibilita “o volume” necessário para a disposição adequada de sólidos de “grandes tamanhos, como lenha em toras, cavacos”, entre outros, e também possibilita a retirada das “cinzas por baixo das grelhas (o cinzeiro)”. As caldeiras mistas não têm a mesma eficiência térmica das caldeiras aquatubulares, mas se constituem em “uma solução prática e eficiente, quando” é possível a utilização de combustível sólido a baixo custo (BIZZO, 2003). Esse tipo de caldeira não é comum em bases de combustíveis.

4.6 EQUIPAMENTOS DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR

“Segundo a Resolução CONAMA nº 382, de 26 de dezembro de 2006”, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2007), equipamentos de “controle de poluição do ar” são dispositivos “que reduzem as emissões atmosféricas”.

Conforme o artigo 41 “do Regulamento da Lei 997/76” (SÃO PAULO, 1976a) “aprovado pelo Decreto Estadual” 8468/76 “e alterações” (SÃO PAULO, 1976b), “as fontes de poluição, para as quais não foram estabelecidos padrões de emissão, adotarão sistemas de controle de poluição do ar baseados na melhor tecnologia prática disponível para cada caso. A adoção da tecnologia preconizada neste artigo, será feita pela análise e aprovação da CETESB de plano de controle apresentado por meio do responsável pela fonte de poluição, que especificará as medidas a serem adotadas e a redução almejada para a emissão”.

A “melhor tecnologia prática disponível (MTPD) é o mais efetivo e avançado estágio tecnológico no desenvolvimento” de uma “atividade e seus métodos de operação, o qual indica a sustentabilidade prática disponível, considerando a viabilidade de uma particular técnica para providenciar, em princípio, a base para atender o limite de emissão estabelecido para prevenir ou, onde não for praticável, reduzir as emissões e o impacto ao meio ambiente” (CETESB, 2014a).

“Existem diversas tecnologias para o controle” ou redução dos COVs, “tais como”: oxidação térmica, oxidação catalítica, biofiltração, condensação, absorção, adsorção, separação por membrana e outros (HUNTER e OYAMA, 2000).

No quadro 6 são apresentadas “algumas das principais vantagens e desvantagens de cada” tecnologia.

Quadro 6 – “Principais vantagens e desvantagens” de tecnologias “de tratamento de” COVs

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Oxidação térmica	<ul style="list-style-type: none"> - “Possibilidade de relevante recuperação de energia (até 85%)”; - Ótima para misturas complexas; - Eficiências na faixa de 90 a 99%; - Ocupa pequena área. 	<ul style="list-style-type: none"> - “Custos de capital elevados”; - “Custos operacionais elevados devido à demanda de energia”; - “Economicamente viáveis somente para o tratamento de correntes com concentrações elevadas de COVs”; - “Efetividade e custo altamente dependentes de três fatores: temperatura, tempo de residência e turbulência”; - Geração de outros poluentes como o NOx e CO₂.
Oxidação catalítica	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilidade de relevante recuperação de energia (até 85 %); - Informação disponível sobre a tecnologia, que tem larga utilização em refinarias; - “ Menor custo operacional que a oxidação térmica, porque consome menos combustível e utiliza materiais construtivos mais baratos”. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos de capital elevados; - Possibilidade de envenenamento do catalisador por fumos metálicos e material particulado; - Disponibilidade do catalisador no mercado.
Biofiltração	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento inicial baixo; - Construção fácil e simples; - Partida e operação simples; - Custos operacionais baixos; - Tratamento de altas vazões com baixas concentrações; - Oxidação biológica de poluentes, o que evita a sua transferência para uma nova fase. 	<ul style="list-style-type: none"> - “Critérios de projeto ainda em desenvolvimento”; - “Apropriada apenas para o tratamento de baixas concentrações de COVs”; - “Tempo de residência necessário elevado”; - Área e volume do meio suporte com elevadas dimensões; - Inexistência de fase líquida, o que limita o controle das condições das reações; - Caminhos preferenciais da corrente gasosa; - Suporte orgânico com vida útil limitada; - Adição de nutrientes necessários aos micro-organismos em suportes inorgânicos; - Necessidade de cobertura devido a problemas operacionais que podem ser causados por chuvas intensas.

Quadro 6 – Principais “vantagens e desvantagens” de tecnologias “de tratamento de” COVs

continuação

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Condensação	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento inicial moderado, especialmente para condensadores de contato direto; - Custos operacionais moderados; - Recuperação de COVs pode compensar custos operacionais. 	<ul style="list-style-type: none"> - “Transferência dos poluentes para uma nova fase; - Aplicada para o pré-tratamento de COVs de elevada concentração (> 5.000 ppmv) e relativa baixa vazão”; - “Eficiência de tratamento reduzida para poluente em menor concentração ou maior vazão”; - “Eficiente somente para COVs com alto ponto de ebulição”; - “Opera em condições críticas de pressão e temperatura”.
Absorção	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento inicial moderado; - Construção simples; - Instalação compacta; - Custos de manutenção baixos; - “Podem operar com a presença de material particulado na corrente gasosa”; - Suporta cargas variáveis; - Tecnologia comprovada e estabelecida. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requer tempo de partida prolongado; - Desempenho reduzido pela formação de incrustações; - Requer manutenção contínua; - Custos operacionais elevados; - Não deve ser utilizada para tratar correntes gasosas com múltiplos compostos, se não houver um solvente líquido que absorva todos os poluentes de forma eficiente.
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento inicial moderado; - Mecanicamente simples; - Ocupa pequena área; - Desempenho estável e elevado; - Remoção de COVs em baixas concentrações; - Não necessita de combustível auxiliar; - Recuperação de COVs pode compensar custos operacionais. 	<ul style="list-style-type: none"> - Não destrói os poluentes, somente os transfere para uma nova fase; - Custos operacionais muito elevados devido à regeneração ou substituição do carvão ativado; - Pode ser necessária a remoção prévia de material particulado; - “Vida útil do carvão reduzida pela umidade do gás”; - “Somente aplicável para baixas cargas de contaminantes, para aumentar a vida útil do carvão ativado”.

Quadro 6 – Principais “vantagens e desvantagens de tecnologias de” tratamento de COVs

continuação

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Separação por membrana	<ul style="list-style-type: none"> - Recuperação de COVs com alta volatilidade; - Podem operar com largas faixas de concentração. 	<ul style="list-style-type: none"> - “Não destrói os poluentes, que são transferidos para uma nova fase”; - “Elevadas pressões de operação, na faixa de 25 a 40 bar”; - Alto custo energético; - Viabilidade técnica e econômica ainda não plenamente estabelecidos.
Combustão direta	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento inicial baixo; - “Custos operacionais baixos”; - “Ocupa pequena área”; 	<ul style="list-style-type: none"> - Geração de outros poluentes como o NOx, CO e CO₂; - Perda de energia, uma vez que o calor gerado não é recuperado; - Propagação de ruído e vibração na combustão de altas vazões de COVs.

Fonte: ENGLEMAN (2000); CONCAWE (2002); HUNTER e OYAMA (2000);
CHERNICHARO et al. (2010)

Para as bases de armazenamento de combustíveis do Município de Paulínia, que é saturado para o poluente ozônio, foi observado que uma das melhores tecnologias corresponde à utilização de URV – Unidade de Recuperação de Vapor, constituída por um conjunto de equipamentos que reduzem as emissões de COVs, o qual será descrito a seguir.

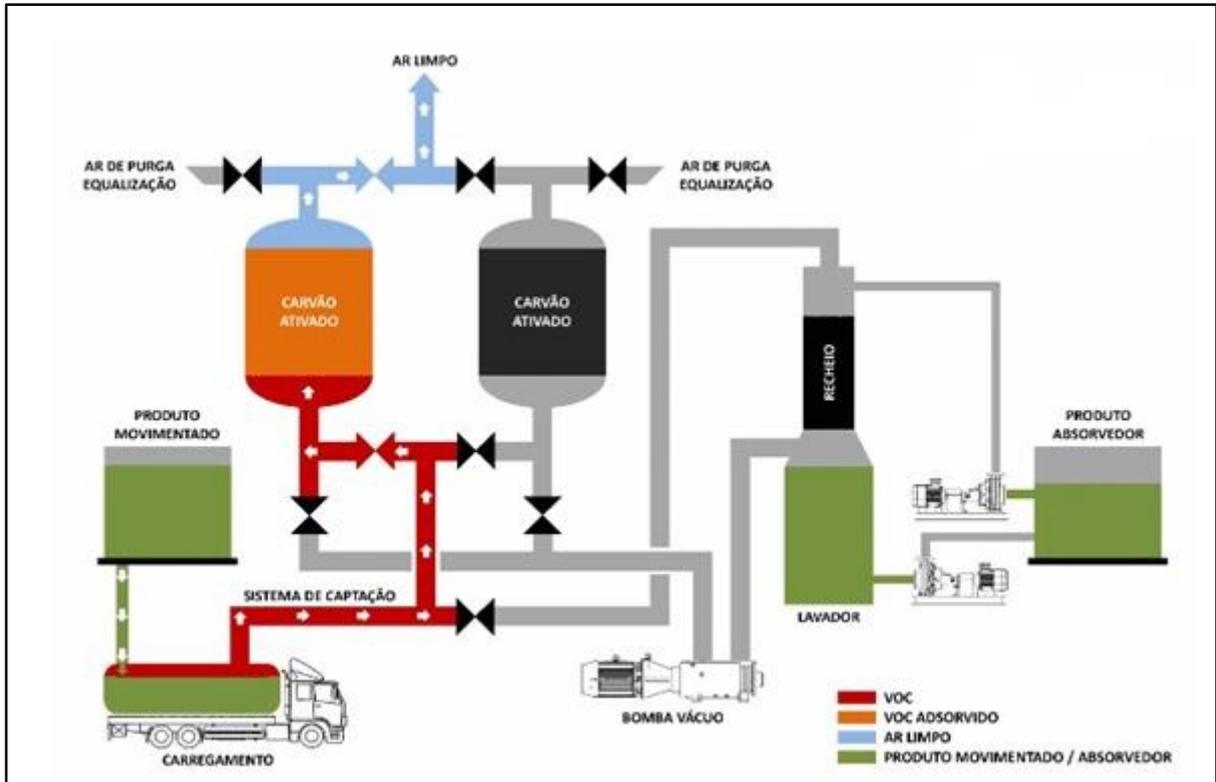
Ressalta-se que neste trabalho serão abordadas apenas as tecnologias para a redução de COVs, componentes de URVs.

4.6.1 URV – Unidade de Recuperação de Vapores

As URVs são sistemas de “controle da poluição atmosférica”, por meio da recuperação de vapores de compostos orgânicos voláteis provenientes de tanques de armazenamento de petróleo e produtos derivados, bem como vapores gerados no carregamento de modais, evitando que sejam lançados na atmosfera (USEPA, 1980).

Um exemplo típico de URV é “mostrado na figura” 27.

Figura 27 – Unidade de Recuperação de Vapores



Fonte: UTBR (sd). Disponível em <http://www.utbr.com.br/urv/>. Acesso em mar. 2020

Observa-se nesse exemplo da Figura 27, que as URVs são, em geral, constituídas pela associação de duas tecnologias, para que os COVs “presentes na corrente” de gases “gerada durante a carga ou descarga de produtos” sejam “recuperados, estocados e posteriormente reutilizados”. Cada uma dessas tecnologias será discutida em mais detalhes a seguir.

4.6.2 Tecnologias e equipamentos utilizados em uma URV

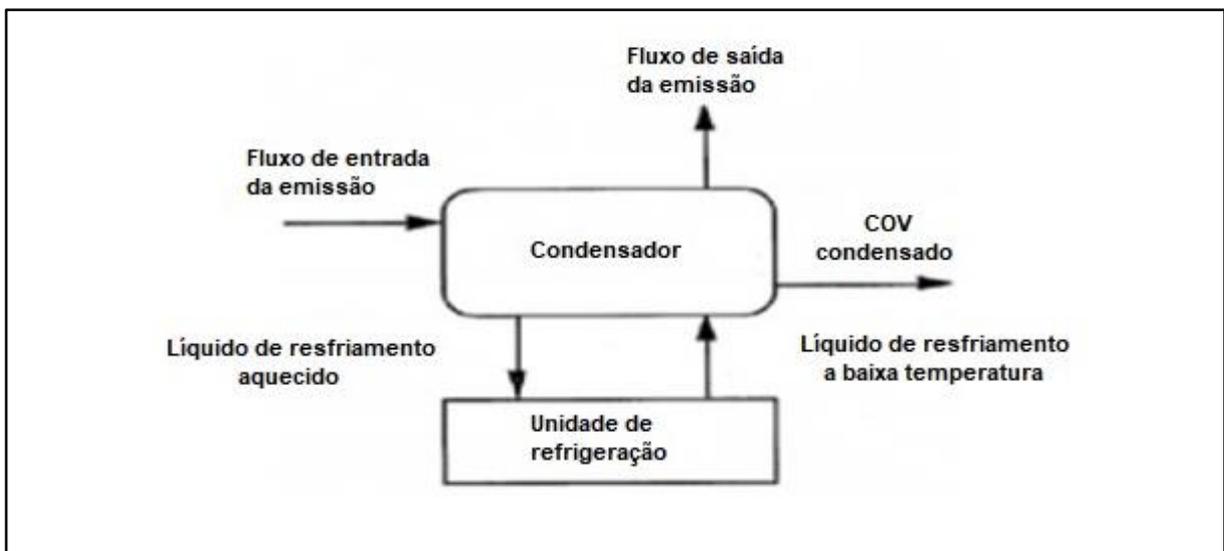
As tecnologias de recuperação de COVs em bases de combustíveis, utilizadas em uma URV, apoiam-se nos princípios básicos de separação de componentes de uma mistura gasosa: condensação, adsorção, absorção, separação por membranas e destilação, conforme descrito a seguir (SOUZA, 2004).

4.6.2.1 Condensação

A condensação é “um método de redução de um gás/vapor ao estado líquido. Quando uma corrente gasosa quente entra em contato com uma superfície resfriada do condensador, o calor é transferido deste gás/vapor para a superfície fria. Com a redução da temperatura da corrente, reduz-se também a energia cinética das moléculas do gás e, conseqüentemente, o volume que estas partículas ocupam”. “A redução na velocidade das partículas facilita o choque entre elas (pela proximidade das mesmas) propiciando, desta forma, a condensação dos compostos a serem tratados”. “As condições para que a condensação ocorra são: baixas temperaturas (para propiciar a redução da energia cinética das moléculas) e/ou altas pressões (a fim de propiciar a aproximação entre as moléculas). Em processos industriais, o aumento de pressão é um processo caro, raramente utilizado, e a temperatura é a variável que determina o processo de condensação” (LISBOA, 2007).

Este processo está esquematizado na Figura 28.

Figura 28 – Esquema de condensação de COVs



Fonte: adaptado de Allgayer (2010)

A condensação pode ser com contato ou sem contato entre a fase gasosa e o líquido de resfriamento. O tipo sem contato, em que os COVs condensam “na superfície fria de um trocador de calor”, é o mais utilizado e a temperatura do líquido de resfriamento é diretamente responsável pela eficiência do processo de recuperação (CONCAWE, 2002).

De acordo com ALVES (2007), o ciclo de refrigeração de um líquido, por compressão de um gás, ocorre como mostrado na Figura 29.

O gás refrigerante, como exemplo o R-404a, “entra no compressor à pressão” de evaporação (p_o) e é “comprimido até atingir a pressão de condensação (p_c). Ao sair do compressor, está superaquecido” a uma “temperatura” ($t_{\text{gás quente}}$) superior à temperatura de condensação (t_c).

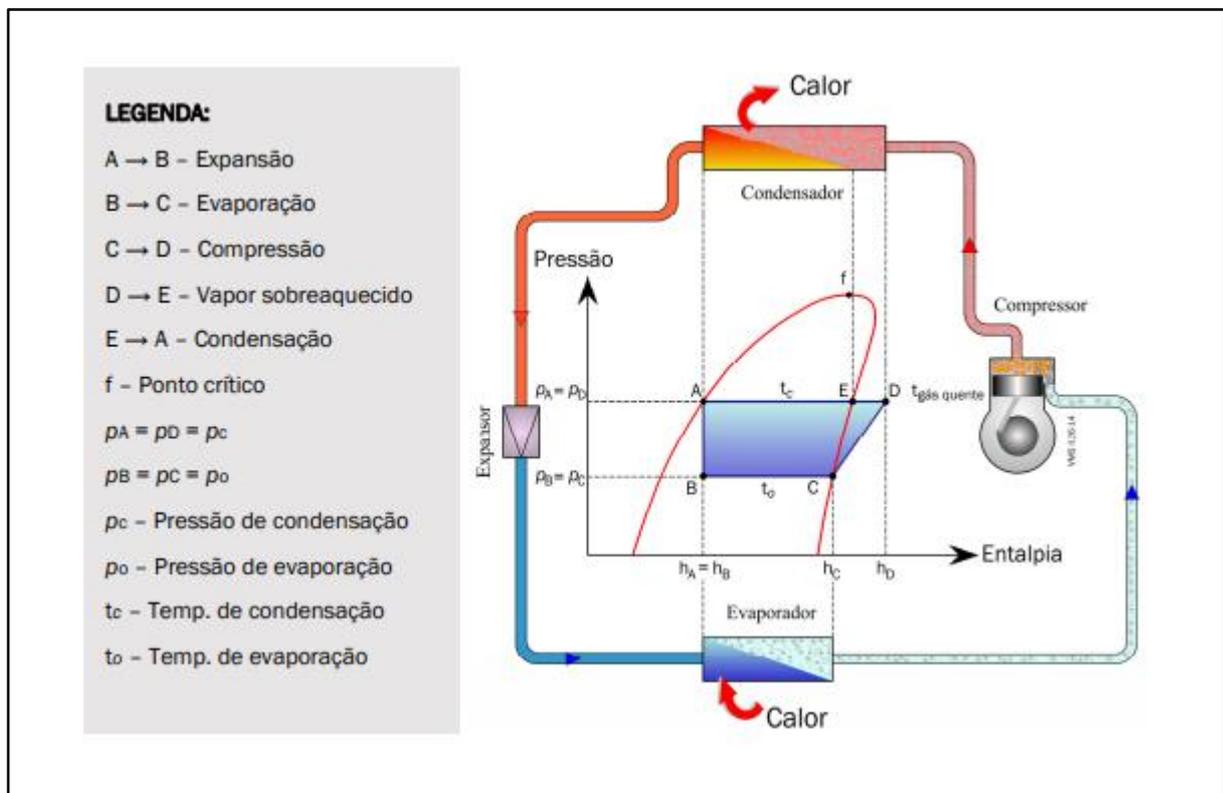
No condensador, ocorre um processo de perda de calor do gás refrigerante superaquecido para o ar, cujo escoamento é mantido por ventilação forçada. Neste processo, o gás refrigerante é resfriado até a temperatura de condensação (t_c) e deixa este equipamento na condição de líquido saturado.

Na sequência, o líquido saturado passa por um dispositivo de expansão, onde sofre uma redução de pressão e temperatura, até atingir a pressão de evaporação (p_o) e a temperatura de evaporação (t_o).

Após sofrer expansão, o líquido refrigerante é enviado ao evaporador, onde, à pressão constante (p_o) e temperatura constante (t_o), troca calor com o líquido aquecido, utilizado na condensação dos COVs, retorna à fase vapor e novamente é enviado ao compressor.

Ao sair do evaporador, o líquido de resfriamento dos COVs, em temperatura inferior a 0°C , é enviado ao condensador de COVs (ALVES, 2007).

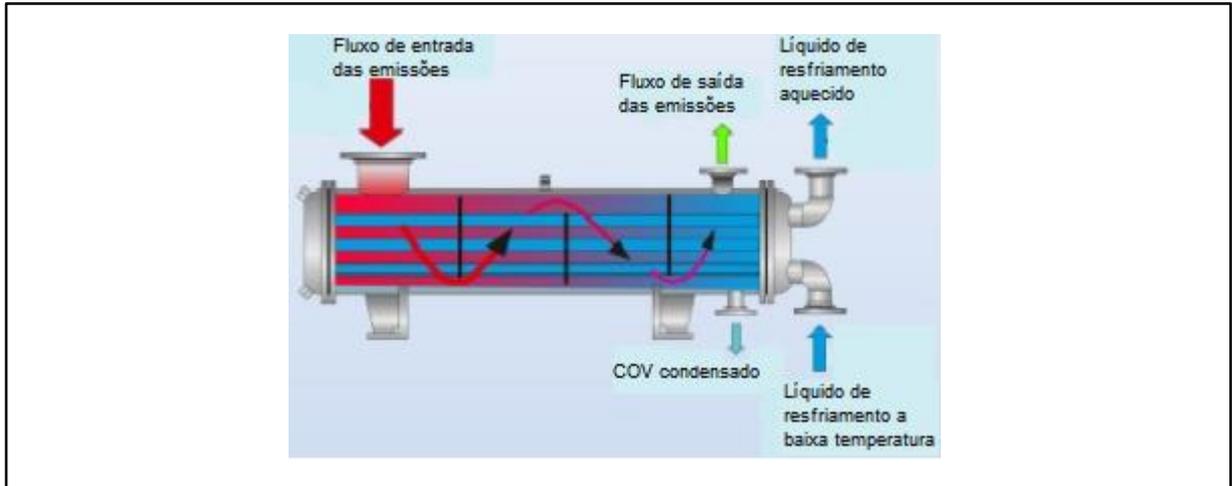
Figura 29 – Ciclo de refrigeração por compressão de um gás



Fonte: ETEP (sd)

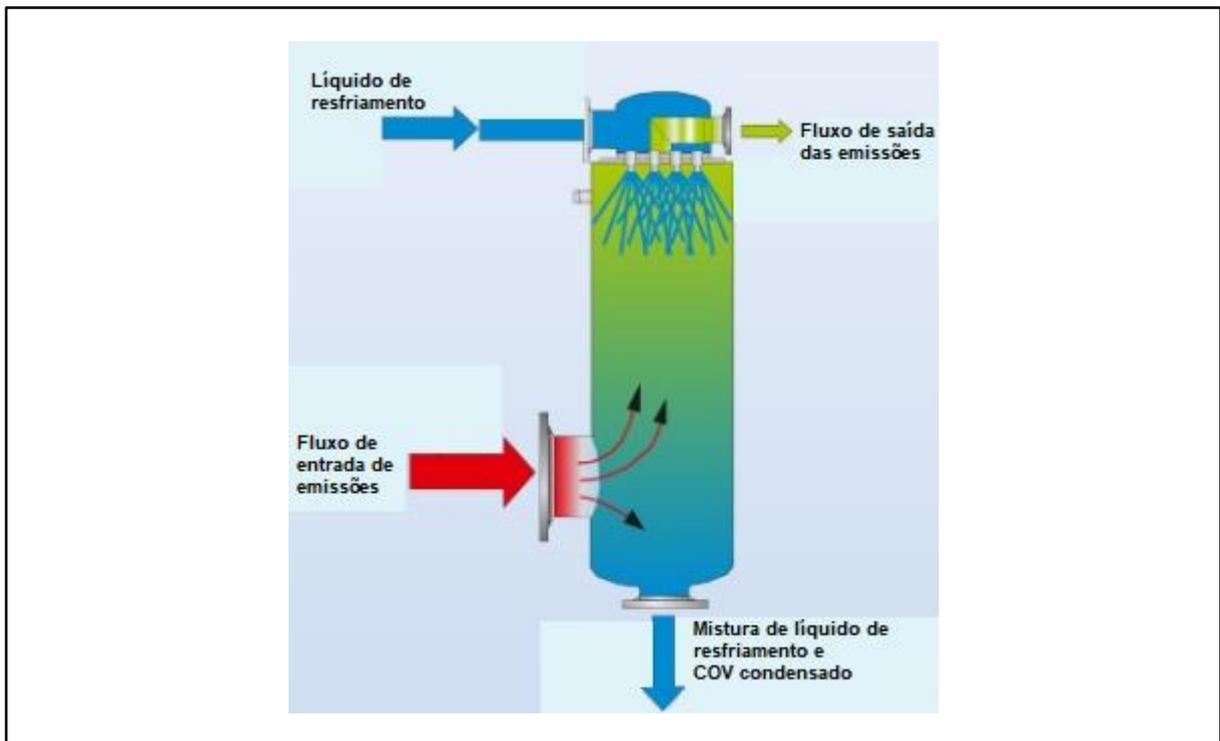
Além da unidade de refrigeração, o sistema de condensação também é constituído pelos condensadores de COVs, que são trocadores de calor tipo casco e tubos, conforme mostrado na Figura 30, que são usados “por terem uma grande área superficial” para “a transferência” do calor, mas são razoavelmente compactos. A eficiência do condensador está relacionada a parâmetros críticos como “o coeficiente global de transferência de calor”, “a diferença de temperatura” entre o fluxo de emissões e o “líquido de resfriamento” e a pressão de operação. Se uma parte significativa das emissões é constituída por COVs com baixo ponto de ebulição é possível que haja solidificação nos dutos do sistema de condensação e o trocador de calor de casco e tubo não será efetivo e deverá ser substituído por um condensador de contato, mostrado na Figura 31, que propicia o contato entre as emissões e o líquido de resfriamento, evitando a solidificação (HUNTER e OYAMA 2000).

Figura 30 – Condensador de COVs do tipo casco e tubos



Fonte: adaptado de Körting Hannover GmbH (2020). Disponível em: <https://www.koerting.de/pt/condensadores-de-superfície.html>. Acesso em dez. 2020.

Figura 31 – Condensador de COVs de contato



Fonte: adaptado de Körting Hannover GmbH (2020). Disponível em: <https://www.koerting.de/pt/condensadores-de-mistura.html>. Acesso em: dez. 2020

4.6.2.2 Adsorção

Na “adsorção as moléculas de COVs aderem aos poros” ativos “da superfície de um sólido”, como o carvão ativado, por interações fracas, conhecidas por Forças de Van der Waals. “Como o carvão tem capacidade de adsorção limitada, para que o processo” ocorra de forma contínua, são necessários “pelo menos dois leitos” de “carvão ativado”, com alternância “entre os modos” de adsorção e dessorção (CONCAWE, 2002).

A adsorção é considerada uma tecnologia de elevada eficiência, para uma faixa ampla de concentração de COVs, chegando a maior que 95% de rendimento em alguns casos (HUNTER e OYAMA, 2000).

“Carvões ativados” são “materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram processamento para aumentar a porosidade interna”. “A maior parte dos materiais” carbonosos “possui um certo grau de porosidade”, com superfície específica “variando entre 10 e 15 m²/g”. Após a “ativação”, a superfície específica “aumenta”, devido “à oxidação dos átomos de carbono”, e eleva-se acima de 800 m²/g (CLAUDINO, 2000).

“A superfície específica é uma propriedade dos sólidos, definida como a área superficial total por unidade de massa de adsorvente acessível às moléculas” do adsorbato, “em m²/g” (MURANAKA, 2010).

A classificação dos poros em “relação aos seus tamanhos, proposta por DUBININ (1979) e adotada atualmente pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)” estabelece “três categorias de poros”:

- “Microporos, cujos diâmetros dos poros são menores que 2 nm;”
- “Mesoporos, cujos diâmetros dos poros estão compreendidos entre 2 e 50 nm;”
- “Macroporos, cujos diâmetros dos poros são superiores a 50 nm.”

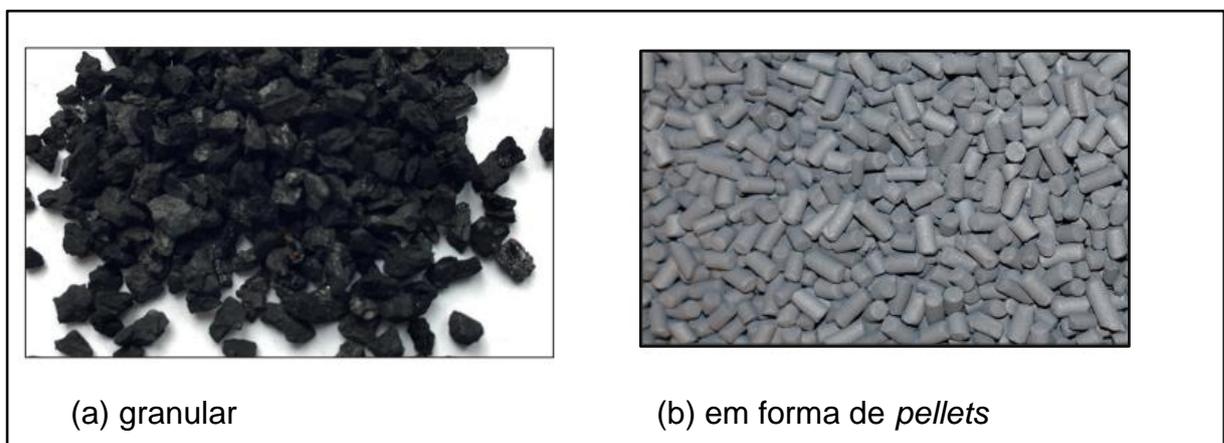
Os microporos estão relacionados à “capacidade de adsorção de um carvão” ativado, pois “representam quase a totalidade da superfície do adsorvente”, conforme mostrado no Quadro 7.

Quadro 7 – Classificação dos poros de carvão ativado

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Superfície específica (m²/g)
Microporos	< 2	400 - 900
Mesoporos	2 - 50	20 - 70
Macroporos	> 50	0,5 - 2

Fonte : adaptado de DUBININ (1979)

“O carvão ativado pode ser” utilizado “na forma granular” (Figura 32a) ou na forma de *pellets* (Figura 32b). O carvão granular é mais econômico, mas tem uma tendência a formar áreas compactadas, que têm maior perda de carga, o que leva à formação de áreas mortas e causam o aparecimento de caminhos preferenciais ao longo do leito de carvão, que diminuem a eficiência de adsorção. Os *pellets*, produzidos pela extrusão do pó de carvão, em formato de cápsulas cilíndricas, são considerados uma melhor escolha para os leitos de carvão ativado das URVs, uma vez que não têm tendência a formar áreas compactadas. Nas URVs o diâmetro de um *pellet* é normalmente em torno de 4 mm e é importante que *pellets* de diâmetros diferentes não sejam misturados, o que facilitaria o empacotamento do leito e aumento da perda de carga ao longo do leito (TANK STORAGE MAGAZINE, 2017).

Figura 32 – Carvão ativado granular(a) e na forma de *pellets*(b)

Fonte: adaptado de TANK STORAGE MAGAZINE (2017)

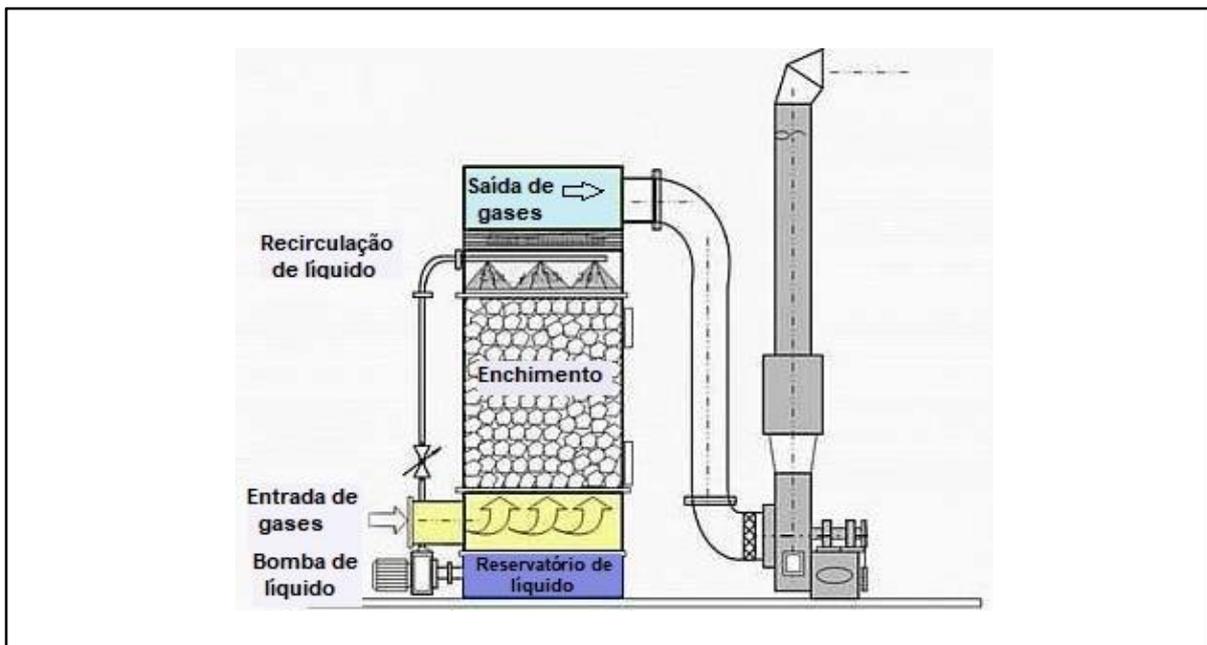
4.6.2.3 Absorção

O processo de absorção consiste na “separação de um ou mais componentes de uma mistura”. “As moléculas de COVs” contidas “na corrente gasosa são dissolvidas, por transferência de massa, em uma corrente contendo um solvente líquido” (absorvedor). “A diferença entre a pressão parcial do poluente na corrente de gás e a pressão de vapor (ou solubilidade) deste mesmo poluente na corrente líquida” será a força motriz da transferência de massa. Assim, quanto maior a pressão parcial dos compostos orgânicos voláteis e menor a pressão de vapor destes compostos no líquido, melhor será a absorção. “Sistemas de absorção são capazes de eficiências de remoção superiores a 98%” (HUNTER e OYAMA, 2000).

“A absorção é um processo físico” e não envolve “mudanças químicas nas espécies químicas” envolvidas neste processo (CARDOSO, 2015).

Industrialmente, normalmente são utilizados dois tipos de colunas de absorção: as colunas de recheio, que possuem no seu interior um leito de um material sólido inerte, por onde as fases gasosa e líquida percolam, conforme mostrado na figura 33, e as colunas de pratos/estágios (LIMA et al., 2011).

Figura 33 – Representação de um lavador de enchimento



Fonte: adaptado de BR.PINTEREST.COM (sd).

Disponível em: <https://br.pinterest.com/pin/817051557388109759/>. Acesso em: jan.2021

4.6.2.4 Separação por membrana

“Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicada algum tipo de força externa”. “As forças externas que impulsionam a filtração em membranas são: pressão, sucção (pressão negativa) ou potencial elétrico”. “Após a passagem pela membrana o fluido torna-se permeado. É importante ressaltar que membranas são sistemas de separação de materiais, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo de filtração”. “A seletividade de membranas varia com o tamanho dos poros ou com as propriedades físico-químicas dos polímeros componentes da membrana, principalmente dos polímeros localizados na superfície (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001)”.

“A membrana é projetada para permitir que as moléculas de ar ou as moléculas do poluente passem preferencialmente, resultando em uma corrente mais concentrada do poluente” (HUNTER e OYAMA, 2000).

“Os sistemas de membrana são bastante apropriados para processos de operação contínua”. “Além da facilidade de instalação, podem ser utilizados para uma larga variação na concentração e na vazão da corrente de entrada”. “Uma outra vantagem é que o processo de separação por membrana é aplicável em situações nas quais a adsorção não é apropriada, quando, por exemplo, os compostos têm alto peso molecular ou quando polimerizam na superfície do carbono ativado (HABERT et al., 1997)”.

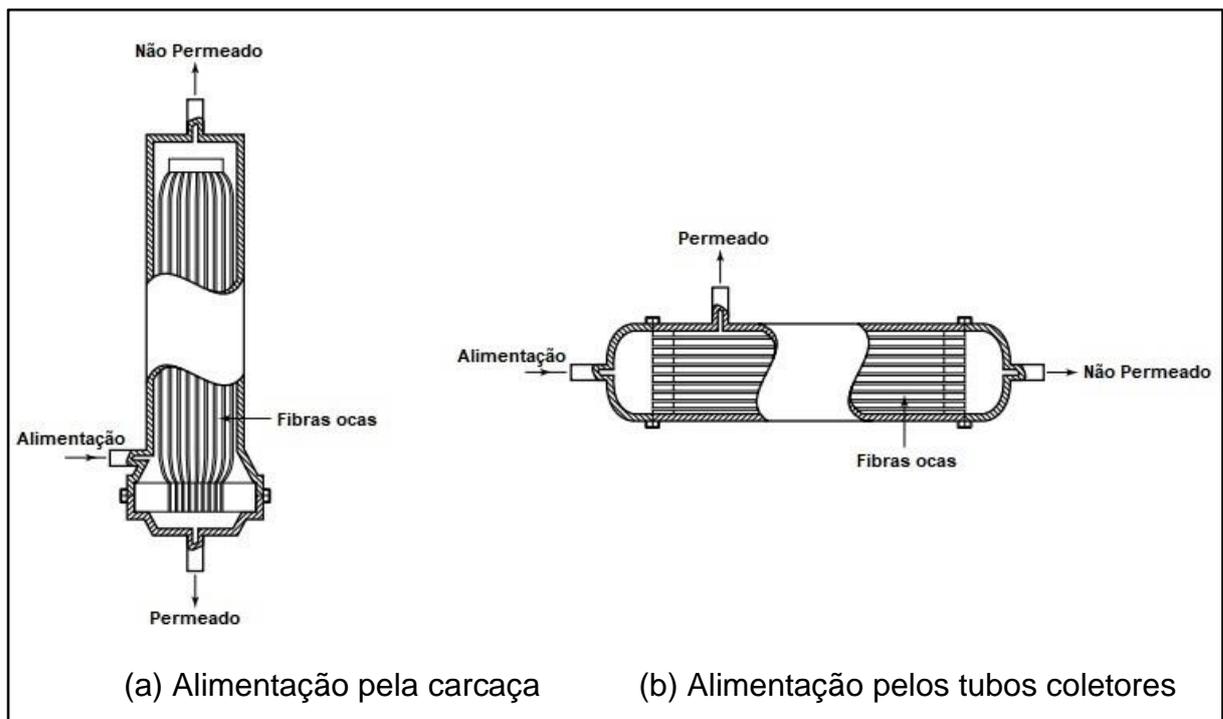
As membranas podem ser preparadas de vários tipos de materiais como: polímeros, cerâmicas ou metais. Os polímeros são os materiais mais utilizados, devido à facilidade de formação de filmes, baixo preço e variedade de materiais e propriedades. Quanto à forma, as membranas podem ser planas ou tubulares e dentre essas últimas, as fibras ocas apresentam geometria que confere maior área superficial por volume ocupado, o que possibilita a fabricação de módulos com “elevada densidade de empacotamento”, que corresponde “à relação entre a área superficial da membrana e o volume interno do módulo” (BRAGA JUNIOR, 2007).

Entre os materiais empregados na produção das membranas utilizadas para a separação de vapores orgânicos, o polidimetilsiloxano (PDMS) é o mais citado nos trabalhos publicados na literatura, “devido à elevada seletividade e permeabilidade aos solventes orgânicos” (LEEMANN et al. 1996; YEOM et al. 2002A).

Segundo BAKER (2004), nos processos industriais de separação de vapores orgânicos por membranas, os módulos constituídos por fibras ocas e fibras em espirais são os mais utilizados.

Nos módulos de fibras ocas, a alimentação pode ser pelo lado da carcaça (Figura 34a) ou pelo lado dos tubos coletores da membrana (Figura 34b).

Figura 34 – Representação de um módulo de membrana de fibras ocas



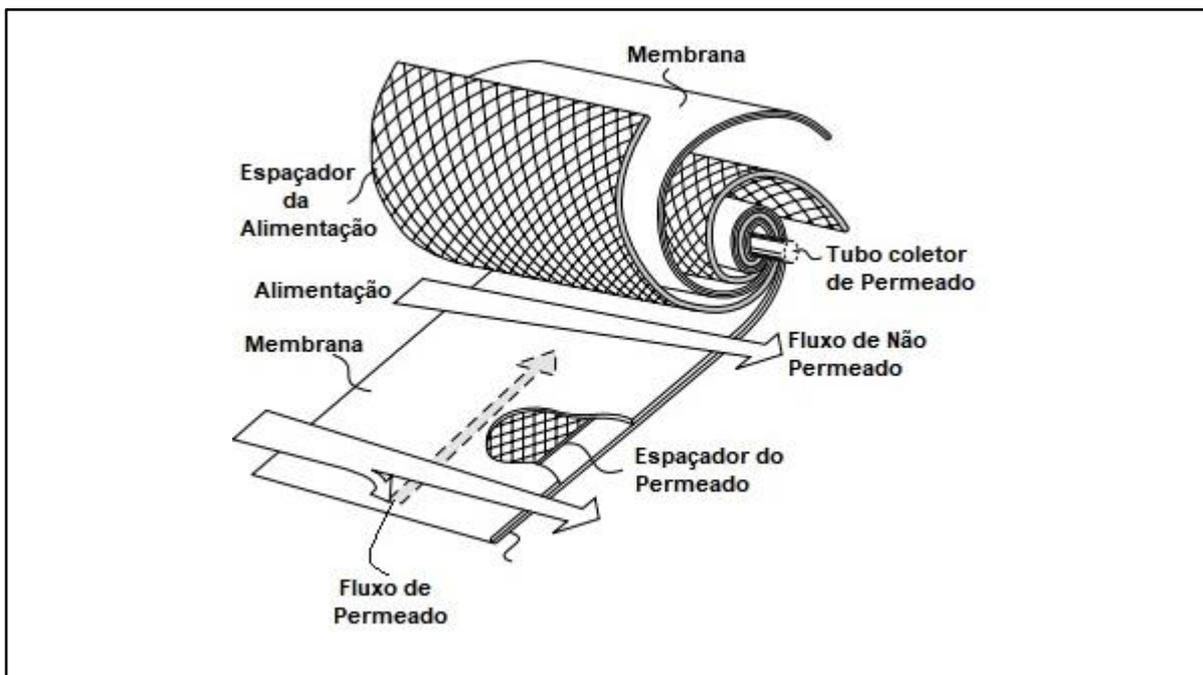
Fonte: adaptado de BAKER (2004)

Nos módulos onde a alimentação dos vapores é pelo lado da carcaça, as fibras têm diâmetros e espessuras de parede pequenos, para que possam suportar pressões de operação elevadas. Em geral, são utilizadas fibras com diâmetro interno de 50 μm e diâmetro externo que varia de 100 a 200 μm . Quando a alimentação é pelos tubos coletores da membrana, as fibras são abertas em ambos os lados, têm diâmetros maiores que aquelas utilizadas na alimentação pelo lado da carcaça, para minimizar

a perda de carga através das fibras, e a pressão dos vapores na alimentação é inferior a 150 psig (BAKER, 2004).

Em aplicações nas quais a vazão de alimentação é elevada ou na corrente de alimentação há partículas ou gotículas de óleo em suspensão, é mais utilizado o módulo em espiral, mostrado na Figura 35 (BAKER, 2002).

Figura 35 – Representação de um módulo de membrana em espiral



Fonte: adaptado de BAKER (2004)

A tecnologia de separação por membrana, possibilita “uma eficiência de recuperação de 99%”. “Porém, trata-se de um processo de separação que tem altos custos energéticos, uma vez que requer a instalação de compressor de alta potência, com o objetivo de maximizar a diferença de pressão através das fibras da membrana. (CONCAWE, 2002)”.

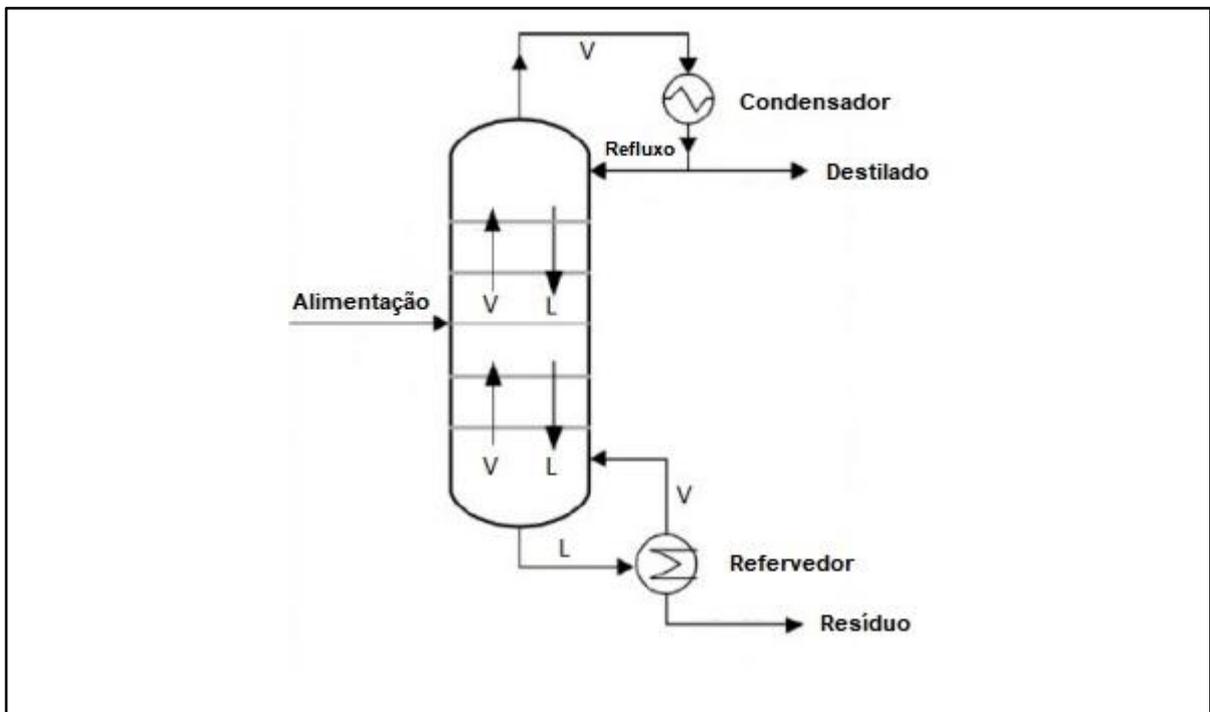
“É uma tecnologia emergente, que tem sido estudada com mais detalhes, com o objetivo de se determinar a sua adaptabilidade para diferentes situações operacionais (HUNTER e OYAMA, 2000)”.

4.6.2.5 Destilação

A destilação é um “processo de separação de componentes de uma mistura de líquidos” que se fundamenta “na diferença de temperatura de ebulição dos seus componentes individuais (HENLEY e SEADER, 1981)”.

Em processos industriais, o equipamento onde ocorre a destilação é chamado de coluna de destilação, que é constituída por um recipiente cilíndrico, provido de pratos internos, entre os quais circulam uma corrente de vapor, ascendente, e uma corrente de líquido, descendente. Em cada prato da coluna, há uma “transferência de massa e calor entre o líquido e o vapor”. No topo da coluna existe um condensador, onde o vapor proveniente retorna ao estado líquido. Parte desse condensado, denominado refluxo, retorna ao prato superior da coluna e o restante, denominado destilado, deixa a coluna de destilação. Na base da coluna encontra-se o refeedor, onde ocorre o aquecimento da corrente de líquido, que retorna ao prato inferior, na forma de vapor, conforme mostrado na Figura 36 (NASCIMENTO, 2013).

Figura 36 – “Representação de uma coluna de destilação”



Fonte: adaptado de NASCIMENTO (2013)

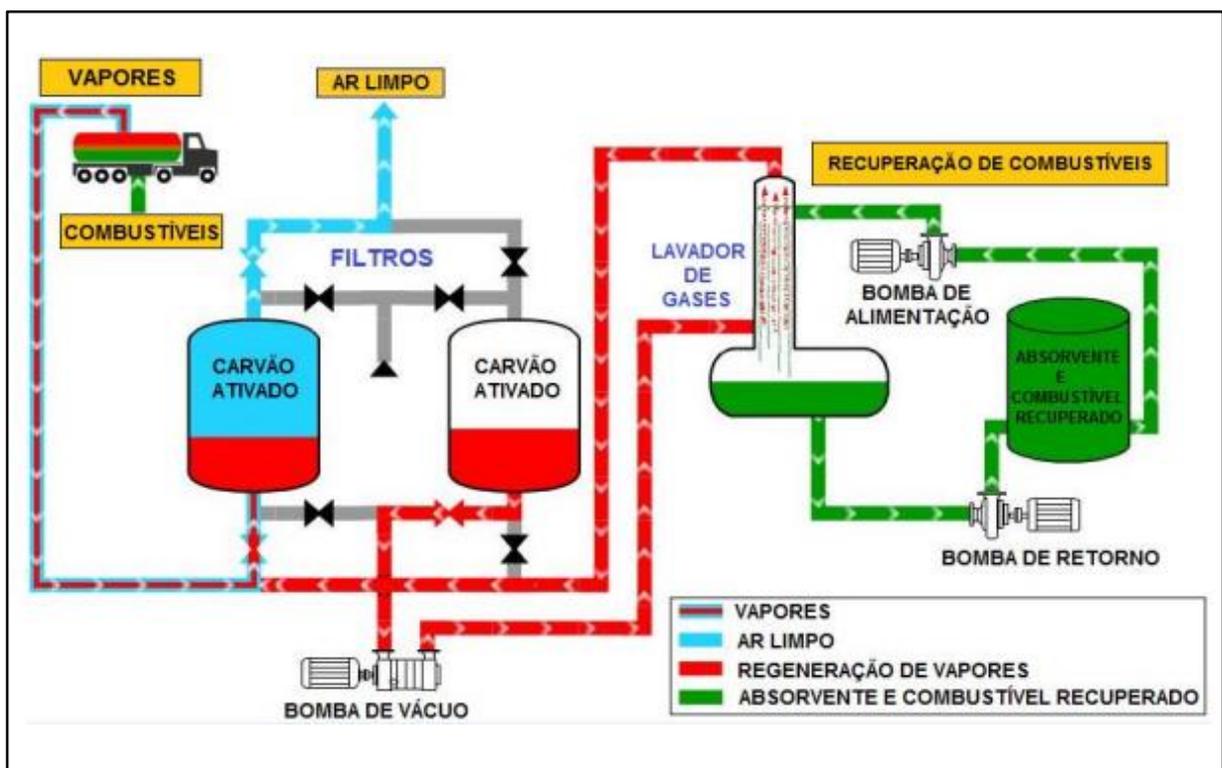
4.7 “COMBINAÇÕES DE EQUIPAMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS”

Para a recuperação de vapores de COVs, estão sendo usadas combinações de equipamentos que conferem maior eficiência, conforme apresentado a seguir.

4.7.1 URV – AA: Adsorção e Absorção

A primeira é a URV - AA que combina a adsorção em carvão ativado, com regeneração a vácuo, e absorção realizada por um lavador de gases. Este tipo de URV está esquematizado na Figura 37.

Figura 37 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de adsorção e absorção



Fonte: adaptado de KAPPAGI (2019a)

Na Figura 37 pode-se observar que a URV é “composta por dois leitos de carvão ativado”. Enquanto o primeiro está em operação o segundo é regenerado por vácuo. “Os vapores de hidrocarbonetos são adsorvidos” pelo carvão e o ar com residual de COVs é liberado para a atmosfera.

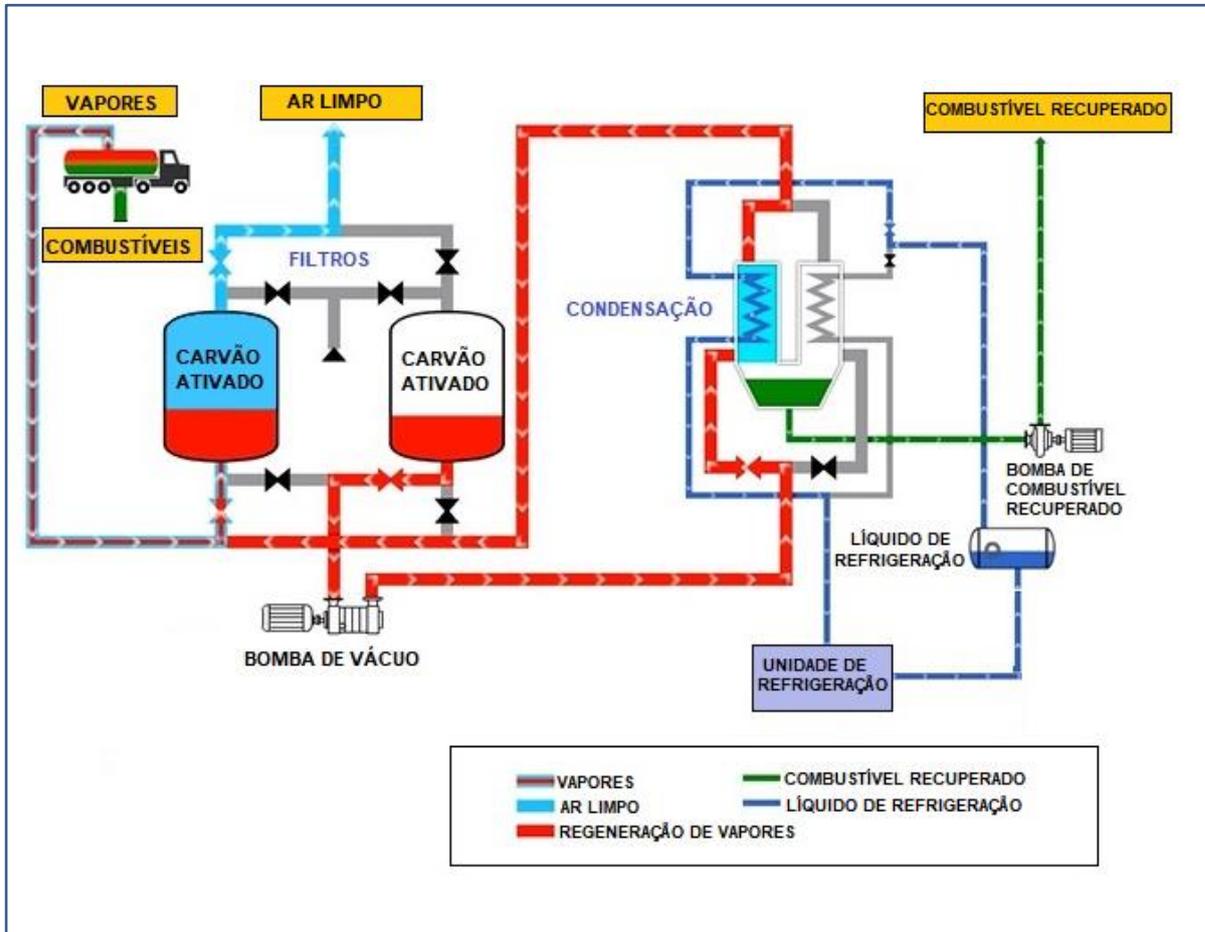
Em seguida, os vapores de COVs dessorvidos do carvão ativado são enviados para uma coluna de absorção, onde sofrem lavagem por um líquido absorvedor que seja compatível com os vapores liberados do carvão, como, por exemplo, a gasolina. Os COVs agora recuperados podem ser bombeados para um tanque de armazenamento, que pode ser intermediário ou definitivo (KAPPAGI, 2019a).

4.7.2 URV – AC: Adsorção e Condensação

Na URV – AC ocorre a adsorção de COVs em carvão ativado, com regeneração a vácuo, seguida pela condensação dos vapores de COVs dessorvidos. Neste caso não é utilizado o lavador de gases.

Como pode ser visto na Figura 38, a unidade também é “composta por dois leitos de carvão ativado”. Enquanto o primeiro está em operação o outro é regenerado por uma bomba de vácuo. Os COVs dessorvidos são enviados a um trocador de calor, onde são condensados, por troca térmica com um líquido de refrigeração, e são bombeados para um tanque de combustível recuperado (KAPPAGI, 2019b).

Figura 38 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de adsorção e condensação



Fonte: adaptado de KAPPAGI (2019b)

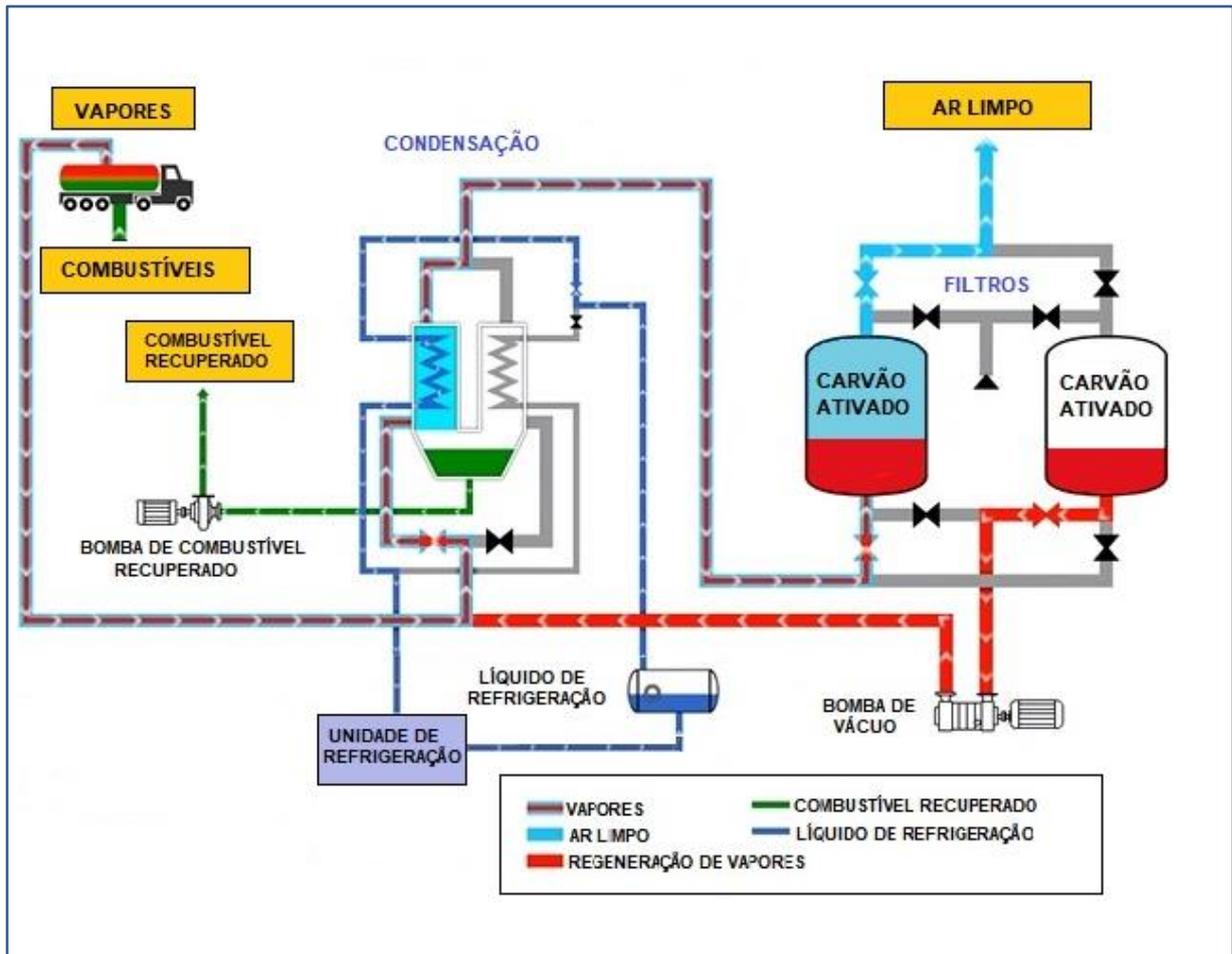
4.7.3 URV – CA: Condensação e Adsorção

A URV – CA, que combina a condensação e a adsorção, difere das anteriores por tratar-se de uma recuperação em dois estágios. No primeiro estágio ocorre a condensação e os COVs restantes desta etapa são tratados por adsorção em carvão ativado. A vantagem dessa associação de tecnologias é que não há o risco de sobreaquecimento na superfície do carvão ativado e este sistema permite o processamento de hidrocarbonetos mais pesados. Além disso, o consumo de energia elétrica é baixo (KAPPAGI, 2019c).

A Figura 39 mostra o fluxograma deste processo. A URV é composta por um trocador de calor, onde uma parcela dos COVs é condensada, devido à troca térmica com um líquido de refrigeração.

Os vapores remanescentes da condensação vão para os vasos de adsorção e os vapores de COVs dessorvidos são reciclados para o trocador de calor, a fim de serem condensados e armazenados (KAPPAGI, 2019c).

Figura 39 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de condensação e adsorção



Fonte: adaptado de KAPPAGI (2019c)

4.7.4 URV – CAD: Condensação, Absorção e Destilação

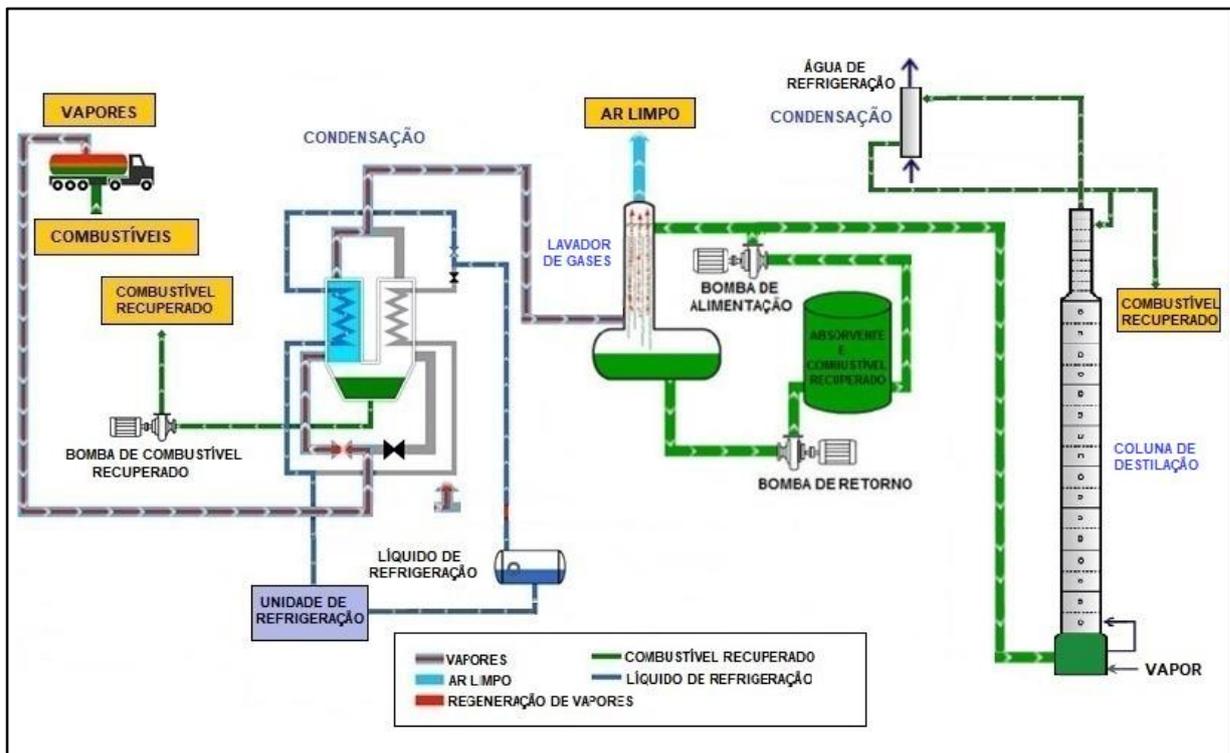
A URV – CAD também difere das demais porque nela a recuperação de COVs ocorre em três estágios: condensação, seguida de absorção e destilação.

Conforme mostrado na Figura 40, inicialmente os COVs provenientes do carregamento de combustíveis sofrem condensação, devido à troca térmica com um líquido refrigerante, proveniente da unidade de refrigeração, e são armazenados em um tanque de combustível recuperado.

Os COVs não condensados nesta etapa são enviados a um lavador de gases com enchimento, onde deslocam-se em contracorrente com um líquido absorvedor.

O ar com residual de COVs é lançado na atmosfera e a mistura constituída por combustível recuperado e líquido absorvedor é parcialmente recirculada para o lavador de gases e o restante é enviado para o último estágio dessa URV, onde a mistura é submetida a uma destilação a pressão atmosférica. Os vapores de COVs, provenientes do topo da coluna de destilação, são condensados e armazenados em um segundo tanque de combustível recuperado.

Figura 40 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de condensação, absorção e destilação



Fonte: Elaboração própria (2021)

4.7.5 URV – AM: Absorção e Separação por membrana

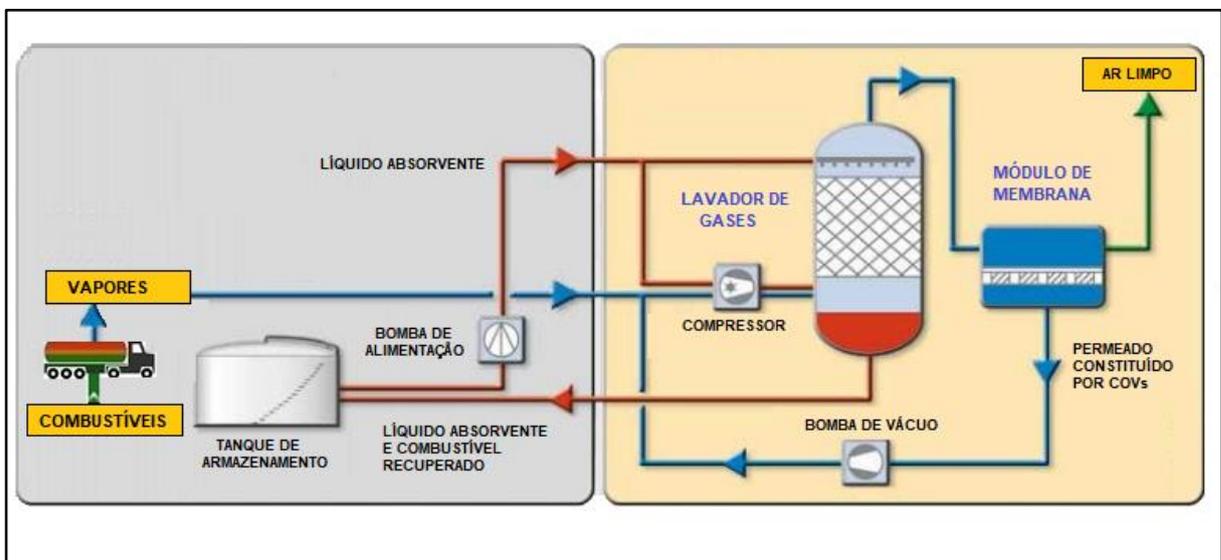
A URV – AM combina as tecnologias de absorção e separação por membrana.

O fluxograma desse tipo de URV é mostrado na Figura 41. Os COVs gerados no carregamento de combustíveis são enviados por um compressor de anel líquido a uma torre de recheio, onde são absorvidos em um líquido que escoar em contracorrente.

A mistura constituída por líquido absorvedor e combustível recuperado é recalçada para um tanque de armazenamento e os COVs não absorvidos no lavador, são forçados a passar através de um módulo de membrana, pela ação de uma bomba de vácuo.

O permeado da membrana, constituído por COVs, retorna para a linha de sucção do compressor e o não-permeado, constituído por ar com residual de COVs, é lançado na atmosfera.

Figura 41 – Fluxograma da URV que combina as tecnologias de absorção e separação por membrana



Fonte: adaptado de BORSIG (sd).

Disponível em: <https://www.borsig.de/uploads/tx_bcpagflip/BORSIG_Membrane_Technology_GmbH_E.pdf>. Acesso em: jan.2021

4.8 “MONITORAMENTO DE EMISSÕES DE COVs”

“O monitoramento de emissões de fontes” pode ser realizado por meio de:

- **Monitoramento contínuo:** foi consultada a legislação aplicável e verificou-se que o monitoramento contínuo de emissões de poluentes atmosféricos de uma fonte fixa é estabelecido na “Decisão de Diretoria nº 326/2014/I” da CETESB, “de 05/11/2014”, mas não há procedimentos para o monitoramento contínuo de COVs (CETESB, 2014c).

- **Monitoramento descontínuo:** é realizado por meio de amostragens periódicas na entrada e na saída da URV, de acordo com “o termo de referência” para o monitoramento “de emissões atmosféricas (PMEA)”.

Conforme este termo de referência, os métodos de amostragem para o monitoramento de COVs em bases de combustíveis são (CETESB, 2010):

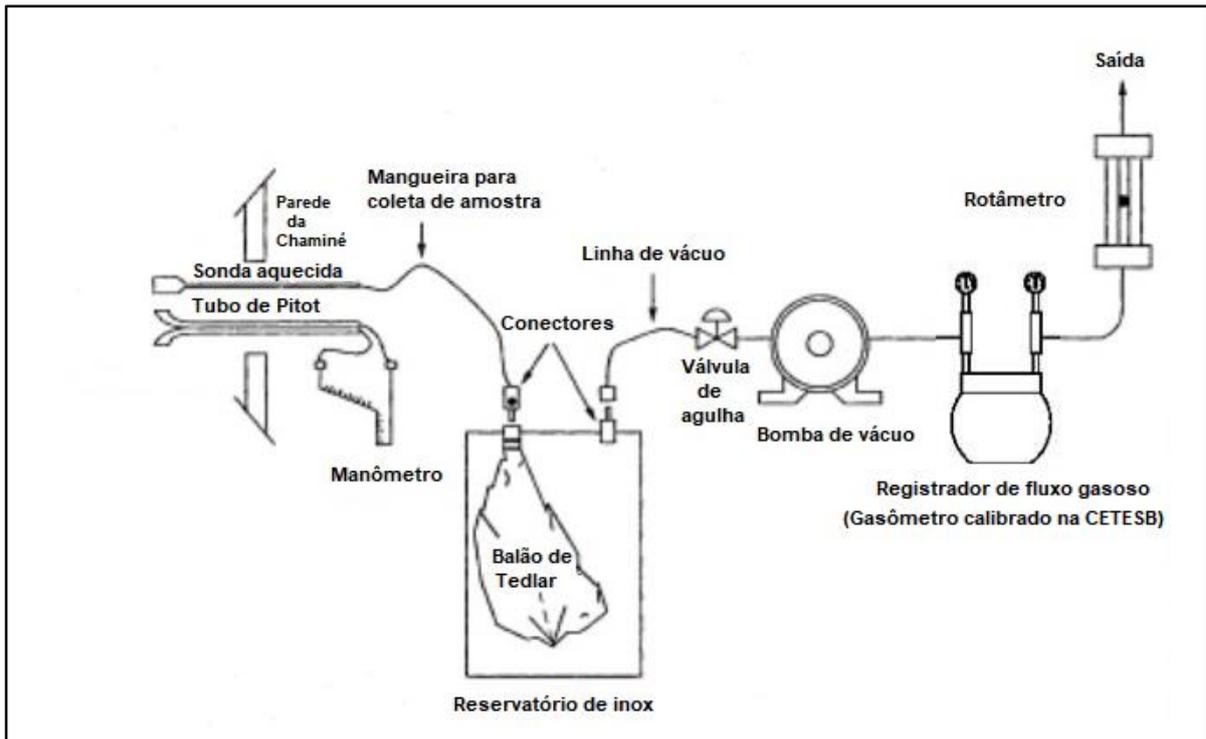
CETESB L9.221	‘Dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação dos pontos de amostragem: procedimento’;
CETESB L9.222	“Dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação da velocidade e vazão dos gases: método de ensaio”;
CETESB E16030	“Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes gasosos”;
USEPA 1A	“Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources with Small Stacks for Ducts” (Pontos de amostragem e velocidade para fontes estacionárias com dutos pequenos);
USEPA 18	“Measurements of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography” (Monitoramento de emissões de compostos orgânicos gasosos por cromatografia gasosa);
USEPA 25	“Determination of Total Gaseous Nonmethane Organic Emissions as Carbon” (Determinação das emissões de compostos orgânicos não metânicos totais como carbono).

4.8.1 Coleta de amostras de gases da URV – Método USEPA 18

Para coletar o efluente gasoso, é montado um conjunto de amostragem conforme mostrado na Figura 42. Inicialmente, a sonda é fixada no interior da chaminé e a linha de vácuo é conectada à mangueira de teflon, para realizar a purga do sistema de amostragem. Posteriormente, a linha de vácuo é conectada ao balão de Tedlar até que o rotâmetro indique vazão nula. Na sequência, a mangueira para coleta de amostra é conectada ao balão de Tedlar e a linha de vácuo, ao reservatório de aço inox. A vazão de efluente gasoso é estabelecida em um gasômetro, previamente calibrado pela CETESB e ao balão de Tedlar é adicionado um traçador.

Os COVs presentes na mistura gasosa são separados por cromatografia gasosa e quantificados individualmente por ionização de chama, fotoionização e outros métodos apropriados (USEPA, 2019).

Figura 42 – Coleta de efluentes gasosos pelo método USEPA 18



Fonte: adaptado de USEPA (2019)

4.8.2 Coleta de amostras de gases da URV – Método USEPA 25

O conjunto de amostragem, mostrado na Figura 43, é constituído por uma sonda de aço inox aquecido, filtro de aço inox, também aquecido, mantido em uma caixa metálica de parede dupla, com isolamento de fibra cerâmica entre elas, tubo de aço inox em formato de U, preenchido com lã de quartzo, mantido em caixa metálica com gelo seco, bomba de vácuo, rotômetros, válvulas de bloqueio e garrafa de aço inox ou alumínio, para armazenamento da amostra coletada.

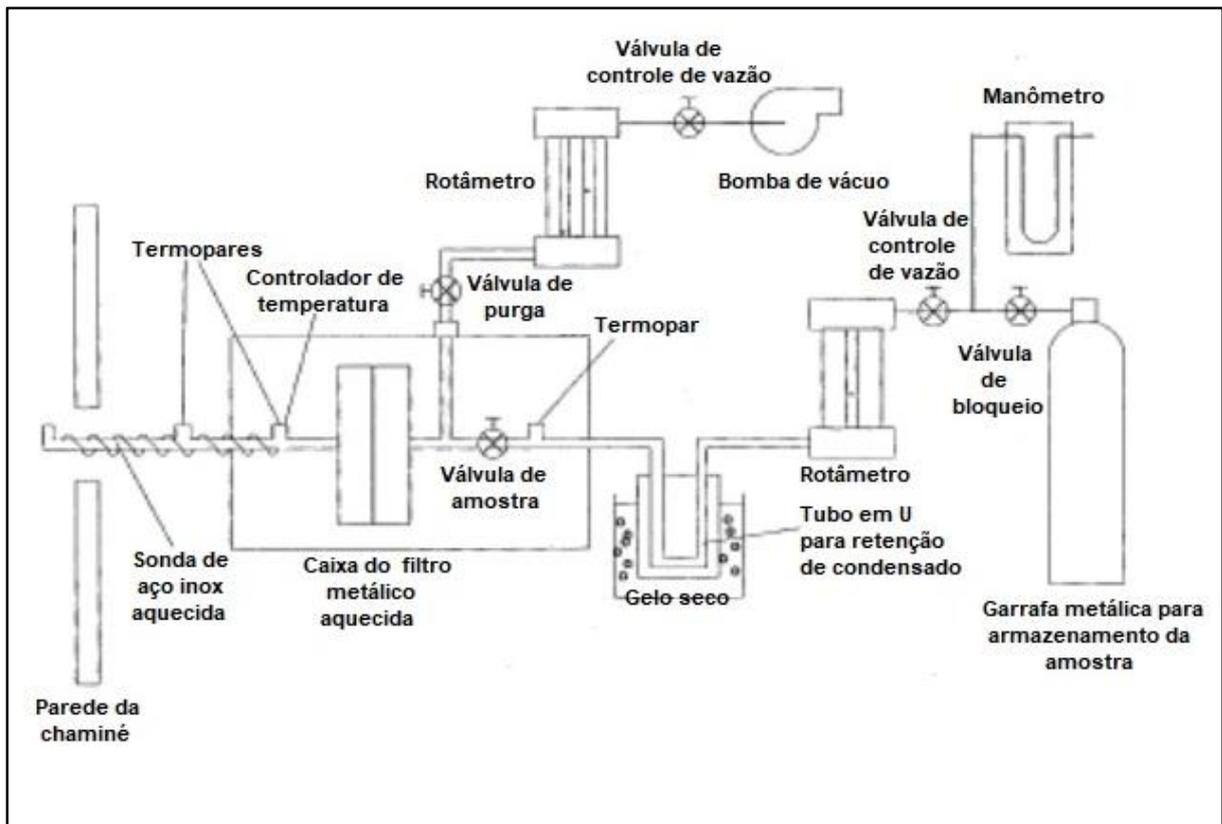
A sonda é colocada perpendicularmente a um duto ou chaminé e é mantida aquecida a uma temperatura em torno de 130 °C, assim como o filtro, que é mantido a uma temperatura em torno de 125°C.

O sistema é aquecido por cerca de 30 minutos, até que as temperaturas se estabilizem e tem início a sua purga com os gases provenientes da chaminé ou duto. Para a realização da purga, que ocorre por cerca de 10 minutos, a uma vazão de gases de 60 a 100 cm³/min, a válvula de coleta de amostra é fechada, a válvula de purga é aberta e a bomba de vácuo é acionada.

Após o término da purga, a bomba de vácuo é desligada, a válvula de purga é fechada e as válvulas de coleta de amostra e válvula de bloqueio da garrafa de armazenamento são abertas e a amostragem é iniciada. Durante a amostragem, ocorre a condensação dos gases provenientes da chaminé ou de um duto no tubo em U e a transferência do condensado para a garrafa de armazenamento de amostra, previamente mantida sob vácuo absoluto de cerca de 10 mmHg. Após o término da amostragem, são coletadas amostras do condensado retido no tubo em U e da garrafa de armazenamento (USEPA, 2017c).

A amostra coletada do tubo em U é oxidada a “dióxido de carbono (CO₂)”, reduzida a “metano (CH₄)” e analisada em um “Detector por Ionização de Chama (FID)”. A amostra coletada da garrafa é injetada em um cromatógrafo a gás, para separar os compostos orgânicos do monóxido de carbono (CO), CO₂ e CH₄ e também é analisada em um FID (USEPA 2017c).

Figura 43 – Coleta de efluentes gasosos pelo método USEPA 25



Fonte: adaptado de USEPA (2017)

4.9 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

Foram pesquisadas as principais legislações, nos âmbitos federal, estadual e municipal, em relação às emissões de COVs, bem como a formação de ozônio troposférico, que são o foco desse trabalho. O resultado da pesquisa está descrito a seguir:

- Federal

“**Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981:** Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências” (BRASIL, 1981).

“Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989”: “Complementada pelas Resoluções nº 03, de 1990, nº 08, de 1990, e nº 436, de 2011, e os itens 2.2.1 e 2.3 dessa Resolução foram revogados pela Resolução nº 491, de 2018. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR (BRASIL, 1989)”.

“Resolução CONAMA nº 8, de 6 de dezembro de 1990”: “Complementa a Resolução CONAMA nº 5/89 e dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição (BRASIL, 1990)”.

“Resolução CONAMA nº 382, de 26 de dezembro de 2006”: “Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas” (BRASIL, 2006).

“Resolução CONAMA nº 436, de 22 de dezembro de 2011”: “Complementa as Resoluções nº 05/1989 e nº 382/2006 e estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007” (BRASIL, 2011).

“Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018”: “Revoga a Resolução Conama nº 03/1990 e os itens 2.2.1 e 2.3 da Resolução Conama nº 05/1989 e dispõe sobre padrões de qualidade do ar” (BRASIL, 2018).

Nessas resoluções não foi estabelecido padrão de emissão para COVs e também não há padrão de emissão estabelecido para as bases de combustíveis.

Quanto ao ozônio, “os padrões de qualidade do ar” foram estabelecidos para este poluente no artigo 3º da Resolução CONAMA 491/2018 e a sua forma de adoção é realizada conforme artigo 4º dessa mesma Resolução.

- Estadual (São Paulo)

“Lei nº 997, de 31 de maio de 1976”: “Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Com alterações posteriores” (SÃO PAULO, 1976a).

“Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976 e suas alterações”: “Aprova o Regulamento que disciplina a execução da Lei n. 997, de 31/05/1976, que dispõe sobre controle da poluição do meio ambiente. Com alterações posteriores.” (SÃO PAULO, 1976b).

“Resolução SMA nº 79, de 04 de novembro de 2009”: “Estabelece diretrizes e condições para a operação e o licenciamento da atividade de tratamento térmico de resíduos sólidos em Usinas de Recuperação de Energia – URE” (SÃO PAULO, 2009).

“Decisão de Diretoria nº 010/2010/P, de 12 de janeiro de 2010”: “Dispõe sobre o Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas de Poluição do Ar no Estado de São Paulo – Termo de Referência para a Elaboração do Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas (PMEA) (CETESB, 2010)”.

“Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013”: “Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Com retificações posteriores”. “Esse decreto tem como base as diretrizes estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde, e estabelece que, para o gerenciamento da qualidade do ar, o território do Estado de São Paulo fica dividido em regiões denominadas Regiões de Controle de Qualidade do Ar – RCQA, que coincidirão com as 22 (vinte e duas) Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídrico (UGRHI) do Estado de São Paulo, definidas pela Lei nº 9.034, de 27 de dezembro de 1994”.

‘Na execução de programas de controle de poluição do ar, as RCQA poderão ser divididas ou agrupadas em sub-regiões, constituídas de um ou mais municípios, ou ainda, por parte deles, podendo abranger municípios de diferentes UGRHI’. “Para o ozônio, a sub-região é o território compreendido pelos municípios que, no todo ou em parte, estejam situados a uma distância de 30 (trinta) km da estação de monitoramento da qualidade do ar” (SÃO PAULO, 2013a).

“A classificação da qualidade do ar de uma sub-região” é estabelecida por comparação da concentração de um poluente com os Padrões de Qualidade do Ar, que são constituídos por “Metas Intermediárias (MI), valores temporários a serem cumpridos em etapas, visando à melhoria gradativa da qualidade do ar no Estado de São Paulo”, e “Padrões Finais (PF), determinados pelo melhor conhecimento científico para que a saúde da população seja preservada ao máximo em relação aos danos causados pela poluição atmosférica”. (SÃO PAULO, 2013a)

“As Metas Intermediárias devem ser obedecidas em 3 (três) etapas”:

1. “Meta Intermediária Etapa 1 - (MI1) - Valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados a partir da publicação do Decreto Estadual nº 59.113”;
2. “Meta Intermediária Etapa 2 – (MI2) - Valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados subsequentemente à MI1, que entrará em vigor após avaliações realizadas na Etapa 1, reveladas por estudos técnicos apresentados pelo órgão ambiental estadual, convalidados pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA”;
3. “Meta Intermediária Etapa 3 – (MI3) - Valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados nos anos subsequentes à MI2, sendo que o seu prazo de duração será definido pelo CONSEMA, a partir do início de sua vigência, com base nas avaliações realizadas na Etapa 2” (SÃO PAULO, 2013a).

Assim, “a classificação de uma sub-região é realizada a partir da comparação dos dados obtidos no monitoramento da qualidade do ar com as seguintes classes de concentração dos poluentes: maior do que MI1 ($>M1$), entre MI1 e MI2 (M1), entre MI2 e MI3 (M2), entre MI3 e PF (M3)” e menor ou igual ao PF (MF) (SÃO PAULO, 2013).

As sub-regiões serão classificadas a cada 3 (três) anos, por proposta da “Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB”, aprovada pelo CONSEMA, que se manifestará por meio de deliberação (SÃO PAULO, 2013a).

“Para o ozônio”, o padrão estadual de “qualidade do ar” é mostrado no quadro 8.

Quadro 8 – “Padrão estadual de qualidade do ar para o ozônio”.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrões de qualidade do ar em ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		MI1	MI2	MI3	PF
Ozônio (O_3)	8 horas	140	130	120	100

Fonte: adaptado de SÃO PAULO (2013a)

“Nas sub-regiões classificadas em M3, M2, M1 e Maior que M1, a CETESB estabelecerá, conforme a vigência de cada padrão de qualidade do ar, por sub-região, um Plano de Controle de Emissões Atmosféricas, composto de um Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias – PREFE, em conjunto com o Plano de Controle de Poluição Veicular – PCPV, para as fontes que se encontrem em operação”.

Também são estabelecidas linhas de corte para alguns poluentes emitidos por fontes novas e ampliações a serem implantadas em municípios classificados como maior que M1 para o ozônio. Como os COVs “são precursores da formação de ozônio troposférico”, a linha de corte estabelecida para este poluente é 40 t/ano.

De acordo com a Deliberação Consema de 24/09/2019, o município de Paulínia é classificado como maior que M1 para o poluente ozônio (SÃO PAULO, 2019).

Conforme “o Plano de Redução de Emissões de Fontes Estacionárias (PREFE) em vigor, aprovado pela Decisão de Diretoria nº 289/14/P” da CETESB, de “08/10/2014”, em sub-regiões onde a concentração de ozônio na atmosfera é maior que a meta intermediária I (MI1), as fontes devem controlar as emissões de COVs, implementando “sistemas de controle de poluição do ar, baseados na melhor tecnologia prática disponível” (MTPD) (CETESB, 2014b).

“Resolução SMA nº 100, de 17 de outubro de 2013”: “Regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se a amostragem, objeto de apreciação pelos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA” (SÃO PAULO, 2013b).

“Decisão de Diretoria nº 326/2014/I, de 05 de novembro de 2014”: “Dispõe sobre o Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas de Poluição do Ar no Estado de São Paulo – Termo de Referência para a Elaboração do Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas (PMEA)”. Embora essa Decisão de Diretoria se aplique a UREs (Unidades de Recuperação de Energia) poderá ser utilizada, também, para outras fontes (CETESB, 2014c).

Foi observado que na legislação estadual não foi estabelecido padrão de emissão para COVs e também não há padrão de emissão estabelecido para bases de combustíveis.

- Municipal (Paulínia)

“Lei 2241, de 17 de março de 1999”: “Dispõe sobre a obrigatoriedade” do uso de películas ou selos flutuantes nos depósitos de combustíveis e de produtos químicos (PAULÍNIA, 1999).

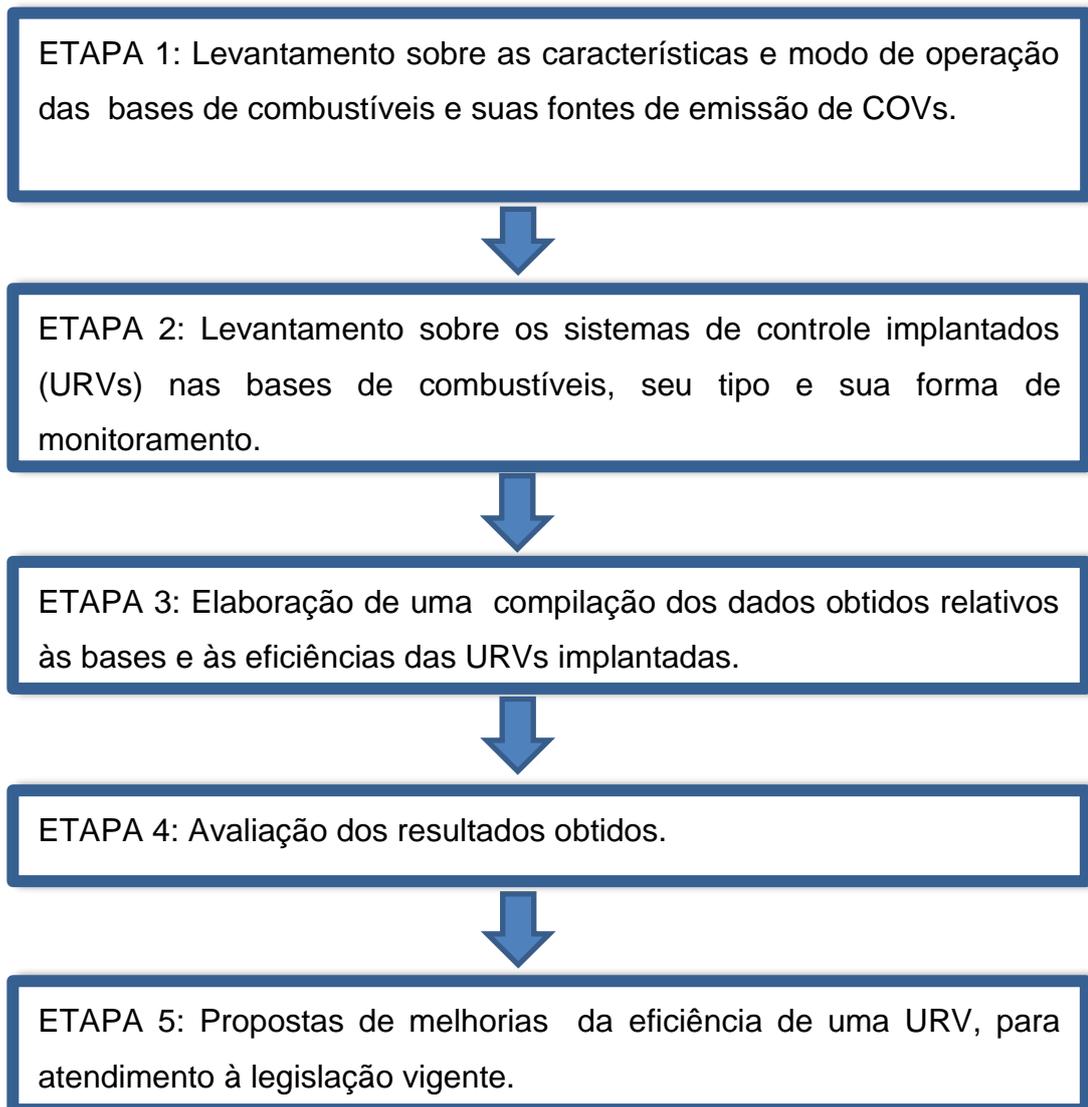
“Lei 3805, de 23 de setembro de 2020”: Dispõe sobre a instituição do licenciamento ambiental para “empreendimentos e atividades de impacto ambiental”I no município e “dá outras providências” (PAULÍNIA, 2020).

Na legislação municipal não foi estabelecido padrão de emissão para COVs e também não há padrão de emissão estabelecido para bases de combustíveis.

5 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento dessa pesquisa será realizado um estudo de caso sobre as bases de combustíveis do Município de Paulínia, cujas etapas de trabalho são apresentadas na Figura 44 e sua descrição está a seguir.

Figura 44 – Metodologia de pesquisa



ETAPA 1: Levantamento sobre as características e modo de operação das bases de combustíveis e suas fontes de emissão de COVs:

Previamente deverá ser realizada uma pesquisa sistematizada na internet, bem como nas páginas eletrônicas da CETESB (<https://cetesb.sp.gov.br>), sobre a operação e fontes de emissão de bases de combustíveis. A partir das informações obtidas, será realizada pesquisa em campo, com base nesse levantamento, para a obtenção de dados práticos, com visita a cada base instalada no Município de Paulínia.

ETAPA 2: Levantamento sobre os sistemas de controle implantados (URVs) nas bases de combustíveis, seu tipo e sua forma de monitoramento:

Inicialmente, será realizada uma pesquisa na internet, sobre as principais tecnologias e componentes de sistemas de recuperação de vapores, nas páginas eletrônicas de cada fabricante, e também sobre os métodos de monitoramento de COVs, nas páginas eletrônicas da CETESB. Essas informações subsidiarão as visitas de campo, onde deverão ser observadas as características desses sistemas de controle, e as formas de monitoramento para esse tipo de tecnologia.

ETAPA 3: Elaboração de uma compilação dos dados obtidos relativos às bases e às eficiências das URVs implantadas:

Com os dados pesquisados nas etapas anteriores, será elaborada uma compilação de informações de todas as bases de combustíveis de Paulínia, segundo critérios estabelecidos em campo, como combustíveis movimentados, tipos de modais, entre outros. A partir desses dados, serão selecionadas as bases com URVs implantadas e monitoramentos realizados.

Para as bases selecionadas será realizado um descritivo da operação de cada empresa, as respectivas fontes de emissão de COVS com controle pela URV, movimentação de combustíveis, tipo de URV e método de monitoramento utilizado.

ETAPA 4: Avaliação dos resultados obtidos:

Serão compilados os dados de avaliação de eficiência das URVs com monitoramento por amostragem em chaminé, para verificar o “atendimento ao critério de melhor tecnologia prática disponível”.

ETAPA 5: Propostas de melhorias da eficiência de uma URV para atendimento à legislação vigente:

Caso sejam identificadas URVs com eficiência inferior àquela estabelecida em legislação, serão avaliados os fatores que possam estar relacionados à essa redução de eficiência e serão propostas medidas corretivas para a obtenção da eficiência pretendida.

6 ESTUDO DE CASO

No Estado de São Paulo, há várias bases de combustíveis em operação, com URVs instaladas para a recuperação de COVs.

No Município de Paulínia, atualmente existem vinte e quatro bases de combustíveis líquidos em operação e a maioria dessas bases está localizada em torno da REPLAN – Refinaria de Paulínia, conforme Figura 45.

Figura 45 – Localização das bases de combustíveis do Município de Paulínia



Fonte: Google Earth Pro (2021)

Foi realizado um levantamento das características destas bases, para obter as seguintes informações, que constam do Quadro 9:

- Combustíveis movimentados
- Modal de transporte dos combustíveis;
- Componentes da URV;
- Fase do licenciamento ambiental para a regularização da URV;
- Eficiência comprovada da URV na recuperação de COVs.

Quadro 9 – Informações relacionadas às bases de combustível em operação no Município de Paulínia

Identificação da Base de Combustível	Combustíveis movimentados	Modal de transporte de combustíveis	Componentes da URV	Situação da URV	Eficiência da URV (PREFE 2014)	Medição da eficiência da URV
EMPRESA A	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	–
EMPRESA B	- Biodiesel - Etanol anidro - Etanol Hidratado - Gasolina C - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação a Título Precário obtida	≥ 95	Concluída
EMPRESA C	- Etanol Anidro - Etanol Hidratado	Caminhões-tanque	Absorção em água, em coluna de enchimento	Licença de Operação obtida	≥ 95	–
EMPRESA D	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	–
EMPRESA E	- Biodiesel - Etanol Hidratado - Gasolina C - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–
EMPRESA F	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A - Óleo Diesel - Óleo Combustível	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída

Quadro 9 – Informações relacionadas às bases de combustível em operação no Município de Paulínia

continuação

Identificação da Base de Combustível	Combustíveis movimentados	Modal de transporte de combustíveis	Componentes da URV	Situação da URV	Eficiência da URV (PREFE 2014)	Medição da eficiência da URV
EMPRESA G	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A e B - Óleo Diesel - Óleo Combustível	Vagões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída
EMPRESA H	- Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	URV não definida	Sem URV	–	–
EMPRESA I	- Asfalto - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A e C - Óleo Diesel - Óleo Combustível - Querosene de aviação	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída
EMPRESA J	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	URV não definida	Sem URV	–	–
EMPRESA K	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina C - Óleo Diesel - Óleo Combustível - Querosene de aviação	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída
EMPRESA L	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–

Quadro 9 – Informações relacionadas às bases de combustível em operação no Município de Paulínia

continuação

Identificação da Base de Combustível	Combustíveis movimentados	Modal de transporte de combustíveis	Componentes da URV	Situação da URV	Eficiência da URV (PREFE 2014)	Medição da eficiência da URV
EMPRESA M	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–
EMPRESA N	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	–
EMPRESA O	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–
EMPRESA P	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–
EMPRESA Q	- Etanol Anidro - Etanol Hidratado	Caminhões-tanque	Condensação e adsorção em leitos de carvão	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída
EMPRESA R	- Etanol Anidro - Etanol Hidratado	Caminhões-tanque	Condensação, absorção em água e destilação	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída

Quadro 9 – Informações relacionadas às bases de combustível em operação no Município de Paulínia

continuação

Identificação da Base de Combustível	Combustíveis movimentados	Modal de transporte de combustíveis	Componentes da URV	Situação da URV	Eficiência da URV (PREFE 2014)	Medição da eficiência da URV
EMPRESA S	- Etanol Anidro - Etanol Hidratado	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–
EMPRESA T	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina A - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença de Operação obtida	≥ 95	Concluída
EMPRESA U	- Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	URV não definida	Sem URV	–	–
EMPRESA V	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Licença Prévia e de Instalação obtida	≥ 95	–
EMPRESA W	- Etanol Anidro - Etanol Hidratado	Dutovia	Não se aplica	Não se aplica	–	–
EMPRESA X	- Biodiesel - Etanol Anidro - Etanol Hidratado - Gasolina - Óleo Diesel	Caminhões-tanque	Adsorção em leitos de carvão e absorção em gasolina	Sem URV	≥ 95	–

Fonte: Elaboração própria (2020)

De acordo com as informações apresentadas no Quadro 9, o estudo de caso somente vai abranger as URVs que tiveram a medição de eficiência concluída, ficando restrito a um universo de 8 empresas, a saber: Empresa B, Empresa F, Empresa G, Empresa I, Empresa K, Empresa Q, Empresa R e Empresa T.

6.1 CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DE CADA EMPRESA

As fichas a seguir mostram as características operacionais de cada empresa considerada no estudo de caso.

<p>Empreendimento 1: Empresa B</p>
<p>Descritivo da operação da base</p> <p>A Empresa B opera uma base de armazenamento e distribuição de biodiesel B-100, etanol anidro e hidratado, gasolina A, óleo diesel S10 e S500.</p> <p>Recebimento dos produtos: modal rodoviário.</p> <p>Expedição dos produtos: modal rodoviário.</p> <p>Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos interligadas ao SAO. As ilhas são providas de sistema de automação.</p> <p>Quantidade de ilhas de carregamento: 3</p> <p>Quantidade de braços de carregamento: 6</p> <p>Modo de carregamento de combustíveis: submerso</p>
<p>- Movimentação anual estimada</p> <p>Biodiesel: 15.000 m³</p> <p>Etanol anidro: 30.000 m³</p> <p>Etanol hidratado: 25.000 m³</p> <p>Gasolina A: 90.000 m³</p> <p>Óleo Diesel S10: 110.000 m³</p> <p>Óleo Diesel S500: 110.000 m³</p>
<p>- Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV: carregamento de modais (caminhões-tanque)</p>
<p>- Características da URV</p> <p>A URV da Empresa B é constituída por dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, uma bomba de vácuo, duas bombas centrífugas, e uma torre absorvedora para a recuperação dos vapores adsorvidos no carvão.</p> <p>Líquido absorvedor: gasolina</p> <p>Acionamento da URV: manual</p> <p>Método de monitoramento: USEPA 18</p>

Empreendimento 2: Empresa F

Descritivo da operação da base

A Empresa F opera uma base de armazenamento e distribuição de biodiesel B-100, etanol anidro e hidratado, gasolina A, óleo diesel S10 e S500 e óleo combustível.

Recebimento dos produtos: modal dutoviário e rodoviário.

Expedição dos produtos: modal rodoviário.

Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos interligadas ao SAO. As ilhas são providas de sistema de automação.

Quantidade de ilhas de carregamento: 7

Quantidade de braços de carregamento: 23

Modo de carregamento de combustíveis: submerso

- Movimentação anual estimada

Biodiesel: 140.000 m³

Etanol (anidro e hidratado): 635.000 m³

Gasolina A: 445.000 m³

Óleo Diesel S10 e S500: 1.300.000 m³

Óleo Combustível: 50.000 m³

- **Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV:** carregamento de modais (caminhões-tanque)

- Características da URV

A URV da Empresa F é constituída por dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, duas bombas de vácuo, duas bombas centrífugas e uma torre absorvedora para a recuperação dos vapores adsorvidos no carvão.

Líquido absorvedor: etanol

Acionamento da URV: automático

Método de monitoramento: USEPA 18

<p>Empreendimento 3: Empresa G</p>
<p>Descritivo da operação da base</p> <p>A Empresa G opera uma base de armazenamento e distribuição de biodiesel B-100, etanol anidro e hidratado, gasolina A e B, óleo diesel S10 e S500 e óleo combustível. Recebimento dos produtos: modal dutoviário e ferroviário. Expedição dos produtos: modal ferroviário. Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento. As áreas de carregamento/descarregamento de vagões-tanque são providas de bandejamento, com caimento para sistema de drenagem direcionado para o SAO. As ilhas são providas de sistema de automação. Quantidade de ilhas de carregamento: 6 Quantidade de braços de carregamento: 12 Modo de carregamento de combustíveis: submerso</p>
<p>- Movimentação anual estimada</p> <p>Biodiesel: 270.000 m³ Etanol (anidro e hidratado): 1.400.000 m³ Gasolina A e B: 1.800.000 m³ Óleo Diesel S10 e S500: 5.000.000 m³ Óleo Combustível: 840.000 m³</p>
<p>- Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV: carregamento de modais (vagões-tanque)</p>
<p>- Características da URV</p> <p>A URV da Empresa G é constituída por dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, três bombas de vácuo, três bombas centrífugas e uma torre absorvedora para a recuperação dos vapores adsorvidos no carvão.</p> <p>Líquido absorvedor: gasolina Acionamento da URV: automático Método de monitoramento: USEPA 18</p>

<p>Empreendimento 4: Empresa I</p>
<p>Descritivo da operação da base</p> <p>A Empresa I opera uma base de armazenamento e distribuição de asfalto, biodiesel B-100, etanol anidro e hidratado, gasolina A e C, óleo diesel S10 e S500, óleo combustível e querosene de aviação (QAV).</p> <p>Recebimento dos produtos: modal dutoviário e rodoviário.</p> <p>Expedição dos produtos: modal rodoviário.</p> <p>Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos cujo tratamento é realizado por terceiros. As ilhas são providas de sistema de automação.</p> <p>Quantidade de ilhas de carregamento: 12</p> <p>Quantidade de braços de carregamento: 30</p> <p>Modo de carregamento de combustíveis: submerso e <i>bottom loading</i></p>
<p>- Movimentação anual estimada</p> <p>Asfalto: 50.000 kg/ano</p> <p>Biodiesel: 100.000 m³</p> <p>Etanol (anidro e hidratado): 140.000 m³</p> <p>Gasolina A e C: 350.000 m³</p> <p>Óleo Diesel S10 e S500: 1.500.000 m³</p> <p>Óleo Combustível: 160.000 m³</p> <p>Querosene de aviação (QAV): 110.000 m³</p>
<p>- Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV: carregamento de modais (caminhões-tanque)</p>
<p>- Características da URV</p> <p>A URV da Empresa I é constituída por dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, duas bombas de vácuo, duas bombas centrífugas e uma torre absorvedora para a recuperação dos vapores adsorvidos no carvão.</p> <p>Líquido absorvedor: gasolina</p> <p>Acionamento: automático</p> <p>Método de monitoramento: USEPA 18</p>

Empreendimento 5: Empresa K

Descritivo da operação da base

A Empresa K opera uma base de armazenamento e distribuição de biodiesel B-100, etanol anidro e hidratado, gasolina C, óleo diesel S10 e S500, óleo combustível e querosene de aviação (QAV).

Recebimento dos produtos: modal dutoviário, rodoviário e ferroviário.

Expedição dos produtos: modal rodoviário.

Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos com caimento para sistema de drenagem direcionado para o SAO. As ilhas são providas de sistema de automação.

Quantidade de ilhas de carregamento: 15

Quantidade de braços de carregamento: 73 braços

Modo de carregamento de combustíveis: submerso e *bottom loading*

- Movimentação anual estimada

Biodiesel: 170.000 m³

Etanol (anidro e hidratado): 1.600.000 m³

Gasolina C: 450.000 m³

Óleo Diesel S10 e S500: 1.000.000 m³

Óleo Combustível: 170.000 m³

Querosene de aviação (QAV): 210.000 m³

- **Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV:** carregamento de modais (caminhões-tanque)

- Características da URV

A URV da Empresa K é constituída por dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, duas bombas de vácuo, duas bombas centrífugas e uma torre absorvedora para a recuperação dos vapores adsorvidos no carvão.

Líquido absorvedor: etanol

Acionamento: automático

Método de monitoramento: USEPA 18

Empreendimento 6: Empresa Q

Descritivo da operação da base

A Empresa Q opera uma base de armazenamento e distribuição de etanol anidro e etanol hidratado.

Recebimento dos produtos: modal dutoviário e ferroviário.

Expedição dos produtos: modal rodoviário.

Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos com caimento para sistema de drenagem direcionado para o SAO. As ilhas são providas de sistema de automação.

Quantidade de ilhas de carregamento: 5

Quantidade de braços de carregamento: 25 braços

Modo de carregamento de combustíveis: submerso

- Movimentação anual estimada

Etanol anidro: 500.000 m³

Etanol hidratado: 700.000 m³

- **Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV:** carregamento de modais (caminhões-tanque)

- Características da URV

A URV da Empresa Q é constituída por uma unidade de refrigeração, um tanque para armazenamento de líquido de refrigeração, um trocador de calor para condensação dos compostos orgânicos voláteis, um tanque para armazenamento de etanol recuperado, dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, duas bombas de vácuo e duas bombas centrífugas.

Gás de refrigeração: R 404A

Líquido de refrigeração: mistura de etanol (60%) e água (40%)

Temperatura média do líquido de refrigeração: - 25 °C

Acionamento: manual

Método de monitoramento: USEPA 25

Empreendimento 7: Empresa R

Descritivo da operação da base

A Empresa R opera uma base de armazenamento e distribuição de etanol anidro e etanol hidratado.

Recebimento dos produtos: modal dutoviário, rodoviário e ferroviário.

Expedição dos produtos: modal rodoviário.

Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos com caimento para sistema de drenagem direcionado para o SAO. As ilhas são providas de sistema de automação.

Quantidade de ilhas de carregamento: 10

Quantidade de braços de carregamento: 40 braços

Modo de carregamento de combustíveis: submerso

- Movimentação anual estimada

Etanol anidro e hidratado: 2.300.000 m³

- Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV: carregamento de modais (caminhões-tanque)

- Características da URV

A URV da Empresa R é constituída por uma unidade de refrigeração, um tanque para armazenamento de líquido de refrigeração, um trocador de calor para condensação dos compostos orgânicos voláteis, dois tanques para armazenamento de etanol recuperado, uma torre absorvedora para os vapores não condensados, um ventilador/exaustor centrífugo, uma coluna de destilação do etanol contido na mistura com líquido absorvedor e três bombas centrífugas.

Gás de refrigeração: R 404A

Líquido de refrigeração: mistura de etanol (60%) e água (40%)

Temperatura média do líquido de refrigeração: - 15 °C

Líquido absorvedor: água

Acionamento: manual

Método de monitoramento: USEPA 25

<p>Empreendimento 8: Empresa T</p>
<p>Descritivo da operação da base</p> <p>A Empresa T opera uma base de armazenamento e distribuição de biodiesel B-100, etanol anidro e hidratado, gasolina A, óleo diesel S10 e S500.</p> <p>Recebimento dos produtos: modal dutoviário e rodoviário.</p> <p>Expedição dos produtos: modal rodoviário.</p> <p>Características das ilhas de carregamento: são construídas em pilares metálicos sem fechamento lateral, piso de concreto, com estrutura de cobertura metálica e telhas de fibrocimento, com canaletas de coleta de líquidos com caimento para sistema de drenagem direcionado para o SAO. As ilhas são providas de sistema de automação.</p> <p>Quantidade de ilhas de carregamento: 4</p> <p>Quantidade de braços de carregamento: 16 braços</p> <p>Modo de carregamento de combustíveis: submerso</p>
<p>- Movimentação anual estimada</p> <p>Biodiesel: 4.000 m³</p> <p>Etanol anidro: 6.000 m³</p> <p>Etanol hidratado: 120.000 m³</p> <p>Gasolina A: 25.000 m³</p> <p>Óleo Diesel: 110.000 m³</p>
<p>- Fonte de emissão de COVs recuperados pela URV: carregamento de modais (caminhões-tanque)</p>
<p>- Características da URV</p> <p>A URV da Empresa T é constituída por dois leitos de carvão ativado, para a retenção dos compostos orgânicos voláteis, uma bomba de vácuo, duas bombas centrífugas, e uma torre absorvedora para a recuperação dos vapores adsorvidos no carvão.</p> <p>Líquido absorvedor: gasolina</p> <p>Acionamento: manual</p> <p>Método de monitoramento: USEPA 18</p>

7 RESULTADOS

A compilação de dados de todas as bases de combustíveis de Paulínia, segundo critérios estabelecidos em campo, está apresentada no Quadro 9.

A partir desses dados, foram selecionadas as bases com URVs implantadas e monitoramentos realizados, cujo descritivo da operação de cada empresa, bem como as respectivas fontes de emissão de COVS com controle pela URV, movimentação de combustíveis, tipo de URV e método de monitoramento utilizado, estão apresentadas no item 6.1.

A partir do levantamento das bases de combustíveis existentes no Município de Paulínia, foi verificado que existem vinte e quatro unidades em operação, das quais 19 já têm tipos de URVs definidas, em operação ou em fase de instalação. Dessas URVs, o tipo predominante nas bases de combustíveis de Paulínia é aquele que combina as tecnologias de adsorção seguida de absorção em combustível.

Os resultados de eficiência, relacionados a cada tipo de URV, que tiveram monitoramento realizado até a conclusão desse trabalho, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos durante as amostragens para a determinação da eficiência das URVs na recuperação de COVs

Empresa	Tipo da URV	Taxa média de emissão de COVs (kg/h)		Eficiência da URV na recuperação de COVs (%)
		Duto de entrada na URV	Chaminé de saída da URV	
B	Adsorção e Absorção	57,69	3,69	93,6
F	Adsorção e Absorção	107,94	0,72	99,3
G	Adsorção e Absorção	345,00	2,00	99,4
I	Adsorção e Absorção	204,6	0,57	99,7
K	Adsorção e Absorção	168,76	0,41	99,8
Q	Condensação e Adsorção	9,29	0,46	95,0
R	Condensação, Absorção e Destilação	12,6	0,41	96,7
T	Adsorção e Absorção	377,4	9,89	97,4

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E PROPOSTA DE MELHORIAS

De acordo com os resultados apresentados, a eficiência das URVs analisadas no estudo de caso foram igual ou superior a 95%, estabelecida para a melhor tecnologia prática disponível, conforme o PREFE 2014.

No entanto, foi encontrada uma unidade em que a eficiência da URV foi menor que esse valor. Após a análise dos componentes e funcionamento dessa URV, foram levantadas algumas hipóteses das causas que poderiam estar associadas a essa não conformidade, tanto para essa determinada URV, como de maneira geral, conforme descrito a seguir:

- Não há medição contínua de vazão e concentração dos COVs na entrada da URV, o que impede a otimização desses parâmetros, de forma que possam ser vinculados ao tempo de retenção necessário dos vapores nos leitos de adsorção com carvão. Tendo em vista que as operações de adsorção e dessorção são realizadas de acordo com um tempo previamente estabelecido, em torno de quinze minutos, normalmente encontrado em mais de uma unidade estudada, dependendo da variabilidade da vazão e concentração dos vapores, é possível que seja atingida a saturação do leito de carvão antes do término do período de adsorção e inversão dos leitos para dessorção, o que implicaria na liberação de COVs sem serem adsorvidos, levando à menor eficiência de recuperação da URV;
- Quando ocorrerem baixas vazões com baixas concentrações de COVs, há também a possibilidade de ocorrer a inversão do leito sem que seja atingida a saturação, o que pode prolongar a vida útil do carvão ativado, porém não dos demais dispositivos do sistema, como a bomba de vácuo, o que poderá resultar no comprometimento do desempenho esperado da URV;
- Como não foi estabelecida uma correlação entre os valores médios de vazão e concentração de COVs e a capacidade de adsorção do carvão ativado, que possibilitasse a identificação de uma condição operacional em que o tempo de retenção dos vapores no leito de carvão seja suficiente para que haja uma adsorção efetiva, não é possível estabelecer um período mais adequado para a saturação do carvão, o que causaria a melhoria da eficiência dessa operação;
- Como não foi observado o revolvimento periódico do leito de carvão ativado, é possível a criação de caminhos preferenciais neste meio, o que pode comprometer a eficiência do sistema, devido ao deslocamento não uniforme dos vapores pelo leito;

- Não há medição contínua de umidade dos vapores provenientes do carregamento de modais, bem como drenagem de condensado na tubulação à montante da URV. Valores de umidade acima daqueles previstos em projeto da unidade e o arraste de condensado para o leito de carvão podem diminuir a eficiência de adsorção;
- Falhas operacionais da bomba de vácuo ou válvulas de bloqueio dos leitos de carvão ativado, podem interferir na operação de dessorção e reduzir a eficiência da operação posterior de adsorção;
- Foi observado que, quando é acionado o intertravamento do sistema, com a paralisação da URV, não ocorre automaticamente a interrupção do funcionamento das bombas de carregamento de combustíveis, para que seja interrompido o carregamento de modais;
- Quando a URV não está em operação, há um aumento da concentração de COVs na tubulação na entrada da URV, o que leva a uma operação inadequada do sistema, com a possibilidade de saturação do leito de carvão em tempo inferior ao pré-estabelecido para a inversão dos leitos, o que também compromete a eficiência do sistema;
- Em relação à torre de recheio, não há controle de vazão, temperatura e pressão do líquido absorvedor. Esse controle é importante, para que esses parâmetros obedeçam àqueles estabelecidos no projeto da URV;
- Foi observado que, nos projetos de URVs, não está prevista a recirculação do líquido absorvedor, o que pode ser considerado uma boa prática, para assegurar que este líquido não entre no equipamento saturado e não comprometa a eficiência da absorção;
- Ressalta-se que a operação ineficiente da torre de absorção, com alteração dos parâmetros estabelecidos em projeto, pode resultar numa corrente gasosa na saída da torre com concentração elevada de COVs, o que irá impactar na adsorção, quando essa corrente gasosa retorna ao leito de carvão;

- Não foi encontrada a medição de perda de carga no recheio da torre de absorção. Incrustações no enchimento, criam caminhos preferenciais ao longo do recheio, reduzem o contato líquido-gás e podem levar a uma redução da eficiência da absorção. Tampouco foi verificada a medição de perda de carga nos leitos de carvão;
- Como foi utilizada a gasolina como líquido absorvedor e não há o controle do teor de impurezas nesse líquido, é possível que ocorra o entupimento dos bicos injetores da torre de recheio, com a redução da eficiência de absorção, devido ao menor contato líquido-gás;
- Falhas de selagem da torre de absorção, podem gerar emissões fugitivas de COVs;
- Como não há sinalização remota das falhas operacionais da URV, em supervisório da base de combustível, quando ocorre a paralisação da unidade, o período decorrido entre a identificação e correção da falha que levou à paralisação, pode causar uma concentração de COVs, na tubulação de entrada da URV, acima do valor de projeto, o que diminui a eficiência da adsorção e da absorção;
- Foi observado que a operação de dessorção, que deve ocorrer com duas bombas de vácuo disponíveis, sendo uma reserva, normalmente opera somente com uma bomba, o que não é recomendável, pois, caso haja falha dessa única bomba, a dessorção fica comprometida, bem como todo o sistema;
- Foi observado que não está previsto para esse sistema, o uso de tiragem forçada na torre de absorção;

Para evitar que as hipóteses elencadas interfiram no funcionamento da URV e, conseqüentemente, na sua eficiência para a recuperação de COVs, são propostas as seguintes melhorias, de maneira geral:

- Instalação de medidor de vazão e concentração de COVs contínuos na tubulação de entrada da URV;

- Instalação de medidor de concentração de COVs na saída do leito de carvão ativado, para ser utilizado como parâmetro para a adequação do tempo pré-estabelecido para iniciar a dessorção, para assegurar a inversão dos leitos, quando for atingida a saturação do carvão;
- Avaliação física periódica das condições da granulometria do leito de carvão, para verificar a sua integridade (desagregação do carvão);
- Realizar o revolvimento periódico do material do leito de carvão, para evitar o empacotamento do leito, bem como a criação de caminhos preferenciais;
- Também deve ser realizado o revolvimento do recheio da torre de absorção com a mesma finalidade;
- Realização de ensaios periódicos para verificar a capacidade de saturação do carvão ativado;
- Realização de manutenção preventiva periódica das bombas de vácuo e válvulas de bloqueio do leito de carvão ativado;
- Instalação de medidores contínuos de vazão, temperatura e pressão do líquido absorvedor, com indicação remota em supervisório de operações da base de combustível;
- Instalação de medidor de perda de carga no recheio da torre de absorção e nos leitos de carvão, com indicação remota em supervisório da base de combustível;
- Acionamento automático do intertravamento da URV com o funcionamento das bombas de carregamento de combustíveis, para evitar o aumento da concentração de COVs na tubulação a montante da URV.

No Quadro 10 é apresentada uma síntese das causas de não conformidade da URV que não atendeu ao critério MTPD e as propostas de melhorias para esta URV, para atender a esse critério, bem como para as demais.

Quadro 10 – Propostas de melhorias para URVs para atendimento ao critério de MTPD

Prováveis causas da não conformidade	Propostas de melhorias
Ausência de medição contínua de vazão e concentração dos COVs na entrada da URV	Instalação de medidores contínuos de vazão e concentração de COVs na tubulação de entrada da URV
Inversão dos leitos de adsorção, antes de atingir a saturação do carvão	Instalação de medidor contínuo de concentração de COVs na saída dos leitos de carvão ativado, interligado ao acionamento das válvulas de bloqueio dos leitos
Não há um intervalo de tempo determinado para a saturação do carvão em cada sistema	Determinação do tempo adequado para saturação do carvão em função de valores de vazão e concentração de COVs
Não há medição de perda de carga nos leitos de carvão	Instalação de medidor de perda de carga nos leitos de carvão, com indicação remota em supervisório
Criação de caminhos preferenciais no leito de carvão ativado	Revolvimento periódico do material do leito de carvão
Não é determinada periodicamente a capacidade de saturação do carvão ativado	Realização de ensaios periódicos para verificar a capacidade de saturação do carvão ativado
Não há drenagem de condensado na tubulação a montante da URV	Instalação de dreno na tubulação a montante da URV
Não é realizada a medição contínua de umidade dos vapores provenientes do carregamento de modais	Instalação de medidor contínuo de umidade dos vapores, a jusante do dreno, com indicação remota em supervisório
Não há sinalização de falhas operacionais da bomba de vácuo	Instalação de alarme de falha operacional, com indicação remota em supervisório, e realização de manutenção preventiva
Não há indicação de falhas operacionais das válvulas de bloqueio dos leitos de carvão ativado	Instalação de alarme de falha operacional, com indicação remota em supervisório, e realização de manutenção preventiva
Não há interrupção automática do funcionamento das bombas de carregamento de combustíveis com a paralisação da URV	Acionamento automático do intertravamento da URV com o funcionamento das bombas de carregamento de combustíveis

Quadro 10 – Propostas de melhorias para URVs para atendimento ao critério de MTPD

continuação

Prováveis causas da não conformidade	Propostas de melhorias
Não há controle de vazão, temperatura e pressão do líquido absorvedor da torre de recheio	Instalação de medidores contínuos de vazão, temperatura e pressão do líquido absorvedor, com indicação remota em supervisão
Não há controle do teor de impurezas do líquido absorvedor	Realização de ensaios periódicos para verificar o teor de impurezas do líquido absorvedor
Não há medição de perda de carga no recheio da torre de absorção	Instalação de medidor de perda de carga no recheio da torre de absorção, com indicação remota em supervisão
Criação de caminhos preferenciais no recheio da torre de absorção	Revolvimento periódico do material do recheio
Não identificação de emissões fugitivas de COVs devido a falhas de selagem da torre de absorção	Instalação de medidor contínuo de pressão dos gases na saída da torre de absorção, com indicação remota em supervisão
Não há sinalização de falhas da URV em supervisão da base de combustível	Instalação de alarme sonoro de falhas da URV e no supervisão
Utilização de somente uma bomba de vácuo	Instalação de duas bombas de vácuo, sendo uma mantida como reserva

9 CONCLUSÃO

Em relação ao trabalho desenvolvido, pode-se observar que os objetivos estabelecidos foram alcançados.

Foi realizado o levantamento das características das Unidades de Recuperação de Vapores (URVs) e as eficiências dessas unidades na recuperação de COVs em bases de combustíveis localizadas no Município de Paulínia.

Verificou-se que as Unidades de Recuperação de Vapores (URVs) mais utilizadas são aquelas que combinam tecnologias de adsorção e absorção; condensação e adsorção; condensação, absorção e destilação; absorção e separação por membranas, as quais são constituídas por conjuntos de equipamentos que realizam essas operações e apresentam significativa eficiência na recuperação de COVs.

Foram pesquisadas as características operacionais das bases de armazenamento e expedição de diversos combustíveis, bem como as principais fontes de emissão envolvendo COVs. Verificou-se que uma das maiores fontes de emissão de COVs é o carregamento de modais e que as URVs são implantadas para o controle de emissões desse tipo de fonte. Essas emissões também são controladas pela forma do carregamento, que pode ser submerso ou por baixo (*bottom loading*).

No armazenamento foi observado que são empregados tanques com teto fixo e selo flutuante interno e tanques com teto fixo, providos de equipamentos de controle de emissão de poluentes.

Para compor o resultado do trabalho, foi realizado um levantamento do tipo de URV existente em cada base, as principais tecnologias componentes da URV e seu funcionamento. Observou-se que a maior parte das URVs é constituída de leitos de carvão (adsorção), seguidos de torre de recheio, com absorção predominantemente em gasolina, sendo também utilizado etanol como líquido absorvedor.

Das bases de combustíveis em operação em Paulínia, 79% já têm URVs definidas, que se encontram em operação ou em fase de instalação.

Após a análise das eficiências das URVs na recuperação de COVs, pôde-se constatar que a maioria dos valores obtidos estão acima de 95% e atendem ao critério de melhor tecnologia prática disponível.

Para a URV que apresentou não conformidade na recuperação de COVs, foram propostas medidas de melhoria, para atendimento à legislação vigente, que também podem ser utilizadas de maneira geral.

Também foi realizado um levantamento da legislação aplicável ao controle de emissões de COVs e verificou-se que não há padrão de emissão estabelecido em legislação, em qualquer âmbito, para este poluente, bem como para as bases de combustíveis. Enfatiza-se que, no âmbito estadual, somente foi pesquisado o Estado de São Paulo e, no âmbito municipal, o Município de Paulínia, onde estão localizados os empreendimentos abordados no estudo de caso.

Foi observado que com esse tipo de tecnologia é possível atender ao critério de MTPD, pois até o momento 88% do universo pesquisado atingem 95% de eficiência na redução de emissão de COVs para a atmosfera.

Recomenda-se o prosseguimento desses estudos de forma a acrescentar novas tecnologias de URVs a serem desenvolvidas, em continuidade ao levantamento realizado nesse esse trabalho.

10 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, E. L. de. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da Região Metropolitana de São Paulo**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ALLGAYER, M. L.; **Determinação do fator de saturação e recuperação de vapores nas operações de carregamento de derivados de petróleo**; Porto Alegre; 2010; 78p. (Dissertação de Mestrado).

ALVES, M.C.R. **Refrigeração Industrial**. 2007. 62p. Relatório de Avaliação de Estágio – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <http://www.marioloureiro.net/ensino/manuaisOutros/refrigeracao/Refrigeracao_industrial.pdf>. Acesso em: dez. 2020.

ANP. **Resolução nº 784**, de 26.4.2019 - DOU 29.4.2019 – Disciplina a autorização de operação de instalação de armazenamento de combustíveis líquidos automotivos, combustíveis de aviação, solventes, óleos lubrificantes básicos e acabados, gás liquefeito de petróleo, óleo combustível, querosene iluminante e asfaltos, bem como institui a homologação de contratos de cessão de espaço ou de carregamento rodoviário e dá outras providências. 2019. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/abril&item=ranp-784-2019&export=pdf>> Acesso em: dez. 2020.

ARNDT, U. 1989. From ecotoxicological results to practical bioindication. In: Brassler, L.J. ; Mulder, W.L. (eds) **Man and his ecosystem**. The Hague, Elsevier Science Publishers, p.1-32.

BAGGIO, R. W. de O. Modelagem de uma caldeira flamotubular com fornalha aquatubular. 2019. 82p. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/193475/TCC_20182_RonaldoBaggio.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em dez.2020.

BAIARD, C. **Química Ambiental**. Tradução de RECIO, M. A. L. e CARRERA, L. C. M., 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition. Chichester: John Wiley & Sons ISBN: 0-470-85445-6, 2004. Disponível em: <<http://aulanni.lecture.ub.ac.id/files/2012/01/MembraneTechnologyApplication1.pdf>>. Acesso em: jan.2021.

BAKER, R. W., 2002 “**Future directions of membrane gas separation technology**”. Ind. Eng. Chem. Res. V 41 pp 1393-1411.

BAZZO, E. **Geração de vapor**. 2a edição. UFSC, 216p, 1995.

BIZZO, W. A. **Geradores de vapor**. Campinas: FEM/Unicamp, 2003. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP4.pdf>>. Acesso em: jan. 2021.

BOTELHO, M. H.C. **Operação de caldeiras - Gerenciamento, controle e manutenção**. São Paulo: Blucher, 2011.

BRAGA JUNIOR, W.B. **Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis de Correntes Gasosas por Permeação de Vapor**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2007. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2007-1/221-recuperacao-de-hidrocarbonetos-volateis-de-correntes-gasosas-por-permeacao-de-vapor/file>>. Acesso em: jan.2021.

BRANCO, S. M.; MURGEL, E. **Poluição do Ar**. Editora Moderna, São Paulo, 1977, p. 3-26.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%206.938%2C%20DE%2031%20DE%20AGOSTO%20DE%201981&text=Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional,Lei%2C%20com%20fundamento%20no%20art.>>. Acesso em: jan.2021.

BRASIL. CONAMA. Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 ago.1989. Seção 1, p. 14713-14714. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>>. Acesso em nov. 2020.

BRASIL. CONAMA. Resolução CONAMA nº 8, de 6 de dezembro de 1990. Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 dez. 1990. Seção 1, p. 25539. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=105>>. Acesso em: jan. 2021.

BRASIL. CONAMA. Resolução CONAMA nº 382, de 28 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 02 jan. 2007. Seção 1, p. 131-137. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>>. Acesso em: nov. 2020.

BRASIL. CONAMA. Resolução CONAMA nº 436, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 dez. 2011. p. 304-311. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/egiabre.cfm?codlegi=660>>. Acesso em: dez. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **1º Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. Brasília, DF, 2014. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Diagnostico_Nete_de_Monitoramento_da_Qualidade_do_Ar.pdf>. Acesso em dez. 2020.

BRASIL. CONAMA. Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 21 nov. 2018. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. Acesso em: jan. 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Qualidade do ar**. 2020. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>>. Acesso em: out. 2020.

CALFAPIETRA, C.; FARES, S.; LORETO, F. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. **Environmental Pollution**, vol. 157, n. 5, p. 1478-1486, 2009.

CARDOSO, V. M. **Estudo da absorção do vapor de etanol, carregado por gás carbônico, em diferentes solventes**. 2015. 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4163/6664.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: set. 2020.

CARTER, W. P. L. **Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds**. ISSN 1047-3289 J. Air & Waste Manage. Assoc. 44: 881-899. 1994. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/1073161X.1994.10467290>>. Acesso em: mar. 2021.

CAVALCANTI, P. M. P. S. Modelo de Gestão da Qualidade do Ar – Abordagem Preventiva e Corretiva. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/doutorado/Paulina_Maria_Porto_Silva_Cavalcanti.pdf>. Acesso em: out. 2020.

CETESB. **Estudo Investigativo da ocorrência de ozônio troposférico por meio de biomonitoramento, no município de Brotas – SP**. São Paulo, 2007. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/RelatorioBrotas-ozonio-2007.pdf>>. Acesso em: out. 2020.

CETESB. **Decisão de Diretoria nº 010/2010/P**, de 12 de janeiro de 2010. Dispõe sobre o Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas de Poluição do Ar no Estado de São Paulo – Termo de Referência para a Elaboração do Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas (PMEA). São Paulo, 2010. Disponível em: < <http://www.ctpcon.sultoria.com.br/pdf/DECISAO-DE-DIRETORIA-10-de-12-01-2010.pdf>>.

Acesso em: mai.2019.

CETESB. **Plano de Redução de Emissões de Fontes Estacionárias – Guia de Melhor Tecnologia Prática Disponível**. São Paulo, 2014a. Disponível em : <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2015/09/GUIA-PREFE-020517.pdf>>. Acesso em nov. 2020.

CETESB. **Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias – PREFE 2014**. São Paulo, 2014b. Disponível em:<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2015/09/PREFE_2014.pdf>. Acesso em: mai.2019.

CETESB. **Decisão de Diretoria nº 326/2014/I**, de 05 de novembro de 2014. Dispõe sobre os critérios para a verificação do atendimento dos limites de emissão dos parâmetros estabelecidos na Resolução SMA nº 79, de 04/11/2009, para o licenciamento da atividade de tratamento térmico de resíduos sólidos em Usinas de Recuperação de Energia – UREs. São Paulo, 2014c. Disponível em: <<file:///C:/Users/feder/Downloads/DD%20326-2014-I%20Relat%C3%B3rio%20Final%20do%20Grupo%20de%20Trabalho%20Usinas%20Recupera%C3%A7%C3%A3o%20Energia.pdf>>. Acesso em: jan. 2021.

CETESB. **Qualidade do Ar**. 2019a. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/ar/>>. Acesso em: out. 2020.

CETESB. **Classificação da Qualidade do Ar – Relação de Municípios e Dados de Monitoramento**. 2019b. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/classificacao-de-municipios/>>. Acesso em: nov. 2020.

CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2019**. São Paulo, 2020a. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2020/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2019.pdf>>. Acesso em: out. 2020.

CETESB. **Bases de Armazenamento de Combustíveis e Produtos Químicos – Emissões atmosféricas**. São Paulo, 2020b. Disponível em: < https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/cetesb/documentos/bases_emissoes_atmosfericas.pdf>. Acesso em: nov. 2020.

CETESB. **Qualidade do Ar. Informações Básicas. Poluentes**. São Paulo, 2020c. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>. Acesso em nov. 2020.

CHERNICHARO, C.A. de L.; STUETZ, R.M.; SOUZA, C.L.; MELO, G.B.D de. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. **Revista Eng. Sanit. Ambient.**, Belo Horizonte, v. 15, n. 3, p. 229-236, jul-set. 2010.

CHIVIAN, E.; MCCALLY, M.; HU, H. et al. **Critical Condition: Human health and the environment, a report by Physicians for Social Responsibility**, MIT Press, 2nd printing, Cambridge, 1994.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

CONCAWE. **VOC Emissions from Loading Gasoline Onto Sea-going Tankers in EU-15: Control Technology and Cost-Effectiveness**. Report nº 6/ 02, 2002. Disponível em: <<http://www.concawe.be>>. Acesso em: abr. 2019.

CRUMP, D. R., **Volatile Organic Compounds in Indoor Air**, p. 109-124; in:HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995.

DERWENT, R. G., **Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere**, p. 1-15, in: Hester, R. E. e Harrison, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology, vol. 4, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.

DUBININ, M. M. Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. **Carbon**. v. 17, p. 505-506, 1979.

ENGLEMAN, V. S. **Updates on choices of appropriate tecnologia for control of VOC Emissions**. Metal Finishing, v.98, n.06, p.433-445, 2000.

ETEP. **Refrigeração I – bases e fundamentos**. Disponível em: <<file:///C:/Users/feder/Downloads/Unidades,%20Grandezas%20e%20Propriedades.pdf>>. Acesso em: dez. 2020.

FINLAYSON-PITTS, B.J; PITTS JR, J.N., **Chemistry of the upper and lower atmosphere**, 1.ed. San Diego: Academic Press, 2000, p 179-221.

FRIEDRICH, R. Natural and biogenic emissions of environmentally relevant atmospheric trace constituents in Europe. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 1377-1379, 2009.

GUENTHER, A.; GERON, C.; PIERCE, T.; LAMB, B.; HARLEY, P.; FALL, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. **Atmospheric Environment**, vol. 34, p. 2205-2230, 2000.

GUIBET, J. **Fuels and Engines** (Technology - Energy – Environment), Volume 2, Editions TECHNIP, Revised edition, Paris, France, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**, Cap. 2 e 3, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química.

HAMADA, J. **Concepção de aterros sanitários: Análise crítica e contribuições para o seu aprimoramento no Brasil**. 2003. 254p. Texto de Livre Docência – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Bauru, 2003.

HE, K.; HUO, H.; ZHANG, Q. **Point Sources of Pollution: Local Effects and its Control** – Vol I – Health Effects, 2003. Disponível em: <<http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C09/E4-11-01-03.pdf>>. Acesso em: out. 2020.

HEGGESTAD, H. E. 1991. Origin of Bel-W3, Bel-C and Bel-B tobacco varieties and their use as indicators of ozone. *Environmental Pollution*, v.74, p.264-291.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1981. Disponível em: <<http://docshare03.docshare.tips/files/23970/239705888.pdf>>. Acesso em: jan.2021.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. **Volatile organic compounds in the atmosphere**. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=uN3xtF6vmAcC&oi=fnd&pg=PR11&dq=related:NNTChSZURyEJ:scholar.google.com/&ots=ovhN9xOjOJ&sig=hckSLSEv1tlq7tBa4Qi2hltq9MY#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: nov. 2020.

HUNTER, P.; OYAMA, S.T. **The Problem of Volatile Organic Compounds - Control of Volatile Organic Compound Emissions**. New York: John Wiley & Sons, 2000.

IAS. **Instituto Água Sustentável**. Cotia, 2020. Disponível em: <https://aguasustentavel.org.br/publicacoes/blog/53-5-fato-sobre-sustentabilidade-que-vc-precisa-saber?gclid=CjwKCAiAtej9BRAvEiwaA0UAWXpjXFbnCjj02KfY7nZduRB-o2iupd3wH6m8kwYB3koxO3nPz3ep6PBoC2w8QAvD_BwE>. Acesso em: nov. 2020.

IGC. Instituto Geográfico e Cartográfico. Disponível em: <<http://www.igc.sp.gov.br/centraldownloads/index.html>>. Acesso em: nov. 2020.

KAPPAGI. **One Stage Unit Adsorption + Absorption**. 2019a. Disponível em: <<https://www.kappagi.net/one-stage-unit-adsorption-absorption/>>. Acesso em: mai. 2019.

KAPPAGI. **One Stage Unit Adsorption + Condensation**. 2019b. Disponível em: <<https://www.kappagi.net/one-stage-unit-adsorption-condensation/>>. Acesso em: mai.2019.

KAPPAGI. **Two Stages Unit Condensation + Adsorption**. 2019c. Disponível em: <<https://www.kappagi.net/two-stages-unit-condensation-adsorption/>>. Acesso em: mai.2019.

LEEMANN M.; EIGENBERGER G.; STRATHMANN H. **Vapour permeation for the recovery of organic solvents from waste air streams: separation capacities and process optimization**. Journal of Membrane Science v 113 pp 313-322, 1996.

LELIEVELD, J.; BUTLER, T. M.; CROWLEY, J. N.; DILLON, T. J.; FISCHER, H.; GANZVELD, L.; HARDER, H.; LAWRENCE, M. G.; MARTINEZ, M.; TARABORRELLI, D.; WILLIAMS, J. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. **Nature**, vol. 452, n. 10, p. 737-740, 2008.

LENTS, J. et al. **Handbook of Air Quality Management**. 2010. Disponível em: <<http://www.aqbook.org>>. Acesso em: dez. 2020.

LIMA, J. S. **Bioindicação, Biomonitoramento: Aspectos Bioquímicos e Morfológicos**. Disponível em: <http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/172>. Acesso em: out. 2020.

LIMA, O. C. da M.; MENOCCI, G. P.; BARROS, M. A. S. D. de; FARIA, S. H. B. de. A. **Absorção em colunas de recheio e de pratos: metodologias alternativas aos métodos gráficos tradicionais**. ABENGE – Associação Brasileira de Educação em Engenharia, 2011. Disponível em: <www.abenge.org.br/cobenge/arquivos/11/artigos/3273.pdf>. Acesso em: set. 2020.

LISBOA, H. M. **Controle da Poluição Atmosférica**. In: Metodologia de Controle da Poluição Atmosférica, ENS/UFSC, 2007.

LORA, E. E. S. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**, ANEEL, Brasília- Distrito Federal, 2000.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**, 6th ed., CRC Press, USA, 1994.

MURANAKA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20082010-145336/publico/Tese_Cynthia_Tiemi_Muranaka.pdf>. Acesso em: dez. 2020.

NASCIMENTO, A. J. V. **Análise de Modelos Reduzidos de Colunas de Destilação para Aplicações em Tempo Real**. 2013. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2013-1/31-analise-de-modelos-reduzidos-de-colunas-de-destilacao-para-aplicacoes-em-tempo-real/file>>. Acesso em: jan.2021.

NETO, S. V.; SILVA, C.; MOREIRA, C. M.; MARQUES, M. C. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos pela floresta de Trás-os-Montes e Alto Douro, Norte de Portugal. **Scientia Forestalis**, n. 76, p. 35-44, 2007.

PASSANT, N. R. **Source Inventories and Control Strategies for VOCs**, p. 51-64; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995.

PAULÍNIA (Município). **Lei 2241, de 17 de março de 1999**. Dispõe sobre a obrigatoriedade do uso de películas ou selos flutuantes nos depósitos de combustíveis e de produtos químicos. Paulínia, 1999. Disponível em: < <https://leismunicipais.com.br/a/sp/p/paulinia/lei-ordinaria/1999/225/2241/lei-ordinaria-n-2241-1999-dispoe-sobre-a-obrigatoriedade-do-uso-de-peliculas-ou-selos-flutuantes-nos-depositos-de-combustiveis-e-de-produtos-quimicos?q=tanques%20de%20combust%EDveis>>. Acesso em: jan.2021.

PAULÍNIA (Município). **Lei 3805, de 23 de setembro de 2020**. Dispõe sobre a instituição do licenciamento ambiental para empreendimentos e atividades de impacto ambiental no município e dá outras providências. Paulínia, 2020. Disponível em: <<https://leismunicipais.com.br/a/sp/p/paulinia/lei-ordinaria/2020/380/3805/lei-ordinaria-n-3805-2020-dispoe-sobre-a-instituicao-do-licenciamento-ambiental-para-empreendimentos-e-atividades-de-impacto-ambiental-no-municipio-e-da-outras-providencias>>. Acesso em: jan.2021.

PETROBRAS. **Petróleo Brasileiro S.A.** Disponível em: < <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-de-paulinia-replan.htm>>. Acesso em: mar. 2020.

PREZOTTI, P. R.; TRESMONDI, A. C. C. Inventário de Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis de uma Indústria Petroquímica: Tanques e Emissões Fugitivas, Espírito Santo do Pinhal, 2006 – Disponível em:< <file:///C:/Users/feder/Downloads/EA-2007-56.pdf>>. Acesso em nov. 2020.

ROSSINI, E.G.G.; KRUMMENAUER, E. J.; Souza, J. Peixoto, J. A. **Vapores orgânicos e unidade de recuperação de vapores em um terminal de carregamento de combustíveis**; 2003 (Paper de conferência). Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/263735270>>. Acesso em: abr. 2019.

RUSSO, P. R. **Poluição atmosférica: refletindo sobre a qualidade ambiental em áreas urbanas**. Rio de Janeiro. 2001. Disponível em: < <https://educacaopublica.cecierj.edu.br/artigos/2/1/poluicao-atmosferica-refletindo-sobre-a-qualidade-ambiental-em-areas-urbanas>>. Acesso em: out. 2020.

SANTINI, J. B.; TELHADO, D. In: Petroblog-Santini. **Projeto mecânico-estrutural de Caldeiras de vapor**. [S. l.]. Disponível em: < <http://www.petroblog.com.br/wp-content/uploads/C%C3%A1culo-mec%C3%A2nico-caldeiras2.pdf>>. Acesso em: jan. 2021.

SANTOS, D.L. **Avaliação da viabilidade técnica da recuperação de compostos orgânicos voláteis em bases de combustíveis automotivos líquidos utilizando o biodiesel como agente de absorção em lavadores de gases**. 2016. 113p. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, São Paulo, 2016. Disponível em: < http://cassiopea.ipt.br/teses/2016_PI_Dario_Lucas.pdf>. Acesso em fev. 2020.

SÃO PAULO (Estado). **Lei nº 997, de 31 de maio de 1976**. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Com alterações posteriores. São Paulo, 1976a. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/normal/?id=46075>> . Acesso em: fev. 2020.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976**. Aprova Regulamento que disciplina a execução da Lei n. 997, de 31/05/1976, que dispõe sobre controle da poluição do meio ambiente. Com alterações posteriores. São Paulo, 1976b. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/norma/?id=62153>>. Acesso em: fev. 2020.

SÃO PAULO (Estado). SMA. Resolução SMA 79. **Diário Oficial**: Estado de São Paulo, São Paulo, 2009. Seção I, p. 63-65. Disponível em: < https://smastr16.blob.core.windows.net/resolucao/2009/2009_res_est_sma_79_republicada.pdf>. Acesso em: jan. 2021.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013**. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Com retificações posteriores. São Paulo, 2013a. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/qualidade-ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/decreto-59113de230413.pdf>>. Acesso em: fev. 2020.

SÃO PAULO (Estado). SMA. Resolução SMA 100. **Diário Oficial**: Estado de São Paulo, São Paulo, 2013b. Seção I, p.41. Disponível em: <<https://www.infraestrutura.meioambiente.sp.gov.br/legislacao/2013/10/resolucao-sma-100-2013-2/>>. Acesso em: jan.2021.

SÃO PAULO (Estado). Deliberação Consema 20/2019. Aprova a Classificação da Qualidade do Ar – Relação de Municípios e Dados de Monitoramento – proposta pela Cetesb. **Diário Oficial**: Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, v.129, n.183, 26.SET.2019. Seção 1, p.42-45. Disponível em: < https://smastr16.blob.core.windows.net/consema/2019/09/del20_19-qualidade-do-ar-1.pdf>. Acesso em: mai. 2020.

SCHIOPU, A. M.; GRAVILLESCU, M. Options for the treatment and management of municipal leachate; common and specific issues. **Clean: soil, air, water**, vol 38, n. 12, p. 1101- 1110, 2010.

SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. E. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, Piracicaba, v.5, n.1, p. 25-42, 2010. Disponível em: <http://silvaurba.esalq.usp.br/revsbau/artigos_cientificos/artigo102-publicacao.pdf>. Acesso em dez. 2020.

SCHNEIDER, R. P; TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso**, Cap 2, 2001.

SEINFELD, J. H. ; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change**, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1998.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics**. 2 ed. Vol. 1. 2006, New York: Wiley. 1203p.

SHUGART, L. R. 1994. Biological monitoring. In: Renzoni, B., Mattei, N., Lari, L. ; Fossi, M. C. (eds.), **Contaminants in the environment. A multidisciplinary assesment of risks to man and others organisms**. Lewis Publishers. p. 29-62.

SOUZA, A. M. **Estudo de Emissões de Vapores Orgânicos no Carregamento de Gasolina em Caminhões-Tanques**. 2004. 163 p. Dissertação (Mestrado Profissional Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo) – Escola Politécnica – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004. Disponível em: <<http://www.ifba.edu.br/professores/armando/Eng531/Unid%20/Emissoes/souza%20TECLIM%20emissoes%20carregamento%20caminhoes.pdf>>. Acesso em fev. 2020.

TANK STORAGE MAGAZINE. **Activated Carbon in Vapour Recovery Units**. Vol. 13, n.1, 2017. Disponível em: < file:///C:/Users/feder/Downloads/CARV%C3%83O%20ATIVADO%20EM%20URVs.pdf>. Acesso em: dez. 2020.

TRESMONDI, A. C. C. L. **Qualidade do ar na área de influência do polo industrial de Paulínia – SP: 2000 -2002, 2003**. Disponível em: < http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266498/1/Tresmondi_AnaClaudiaCamargodeLima_D.pdf>. Acesso em: out. 2020.

UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. Jornal Oficial da União Europeia**. Bruxelas, 2004. Disponível em: < <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/08b98185-31f7-4dad-8e41-e643b82e6870/language-en#:~:text=Skip%20to%20Content-,Directive%202004%2F42%2FCE%20of%20the%20European%20Parliament%20and%20of,amending%20Directive%201999%2F13%2FEC>>. Acesso em: nov. 2020.

USEPA. **Development of VOC Compliance Monitoring and Enforcement Strategies: The Wholesale Gasoline Marketing Chain**. Vol. I. Washington. 1980. Disponível em: < <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/9101UA6C.PDF?Dochey=9101UA6C.PDF>>. Acesso em: mai. 2020.

USEPA. **Emission Factor Documentation for AP 42**. Section 7.1: organic liquid storage tanks. 2006. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttn/chief/old/ap42/ch07/s01/bgdocs/b07s01_2006.pdf>. Acesso em: jan. 2021.

USEPA. **Leak Detection and Repair – A Best Practice Guide**. 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-02/documents/ldarguide.pdf>>. Acesso em: dez. 2020.

USEPA. **Air Emission Factors and Quantification**. AP 42: Compilation of air emissions factors, chapter 5: transportation and marketing of petroleum liquids. 2008. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-09/documents/5.2_transportation_and_marketing_of_petroleum_liquids.pdf>. Acesso em: dez. 2020.

USEPA. **SPCC Guidance for Regional Inspectors**, chapter 5: oil/water separators. 2013. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-04/documents/5_owseparators_2014.pdf>. Acesso em: dez. 2020.

USEPA. **Health Effects of Ozone Pollution**. 2017a. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/health-effects-ozone-pollution>>. Acesso em: out. 2020.

USEPA. **Technical Overview of volatile organic compounds**. 2017b. Disponível em: <[https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#:~:text=Volatile%20org:~:text=Volatile%20organic%20compounds%20\(VOC\)%20means,having%20negligible%20photochemical%20reactivity2.>](https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#:~:text=Volatile%20org:~:text=Volatile%20organic%20compounds%20(VOC)%20means,having%20negligible%20photochemical%20reactivity2.>)>. Acesso em: abr. 2019.

USEPA. **Method 25 – Determination of Total Gaseous Nonmethane Organic Emissions as Carbon**. 2017c. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-08/documents/method_25.pdf>. Acesso em: jan.2021.

USEPA. **Method 18 – Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography**. 2019. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-06/documents/method_18_0.pdf>. Acesso em: jan.2021.

USEPA. **Air Emission Factors and Quantification**. AP 42: Compilation of air emissions factors, chapter 7: liquid storage tanks. 2020. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-10/documents/ch07s01.pdf>>. Acesso em: dez. 2020.

WHO. World Health Organization, 1989. **Indoor air quality: organic pollutants**. Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.

YEN, C. H.; HORNG, J. J. **Volatile organic compounds (VOCs) emission characteristics And control strategies for a petrochemical industrial área in middle Taiwan**, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 44:13, 1424-1429, DOI: [10.1080/10934520903217393](https://doi.org/10.1080/10934520903217393), 2009. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10934520903217393?casa_token=4WUkIVRZfS0AAAAA%3AYdrEPVbBLAtDTzEVo06Cgh5rRSNi4SavxgxrecALKK6H4B2eRE7kytYKS8oHMze0hjzR4E2kGAMZ1Q>. Acesso em: nov. 2020.

YEOM C. K.; LEE S. H.; LEE J. M. **A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOC/N₂ mixtures through PDMS membrane.** Journal of Membrane Science v 205 pp 155-174, 2002.

ZHANG, J. B.; XU, Z.; YANG, G. ; WANG, B. **Peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in urban and suburban atmospheres of Beijing, China,** 2011. Disponível em: < <https://acp.copernicus.org/preprints/11/8173/2011/acpd-11-8173-2011-print.pdf>>. Acesso em: out. 2020.