

INVENTÁRIO DE EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DE UMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA: TANQUES E EMISSÕES FUGITIVAS¹

Paulo Rogério Prezotti¹; Ana Claudia Camargo de Lima Tresmondi²

RESUMO

Paulínia, localizada no estado de São Paulo, possui um importante centro industrial, e suas indústrias representam a maior fonte de emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera. Esses compostos são em grande parte emitidos por fontes fugitivas e por algumas fontes pontuais; podem apresentar efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana, além de exercerem um papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos, como o ozônio. O trabalho refere-se a um inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis de uma indústria petroquímica, localizada no pólo industrial de Paulínia. O inventário foi realizado a partir de dados de fatores de emissões e de modelo de emissões da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA). Determinaram-se as emissões fugitivas em seus equipamentos e as emissões de alguns dos seus tanques de armazenamento de compostos orgânicos voláteis. Os resultados demonstram que a principal fonte de emissão é devida às emissões fugitivas em flanges. Após este inventário, a empresa conhecendo algumas das principais fontes de emissões poderá monitorá-las, para verificar se as estimativas estão corretas, e caso estejam realizar modificações a fim de minimizar tais emissões.

Palavras-chave: Inventário de Emissões, Compostos Orgânicos Voláteis, Emissões Fugitivas.

VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS EMISSION INVENTORY OF A PETROCHEMICAL INDUSTRY: TANKS AND FUGITIVE EMISSIONS

ABSTRACT

Paulínia, located in the state of São Paulo, has an important industrial center, and its industries represent the biggest source of volatile organic compounds (VOC) emissions to the atmosphere. These compounds are emitted by fugitive emissions and some point sources and can present adverse effect in the environment and the health human being, besides exerting an important influence in the formation of photochemical oxidants, as ozone. The present work refers to a VOC emission inventory of a petrochemical industry located in the Paulínia petrochemical complex. The inventory was done based on emission factors and emission model from the United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). The emission critical points in manufacture were determined as well as fugitive emissions in equipments and emissions in some VOC storage tanks. The results show that the main emission source is due to fugitive emissions (99%), being flanges the responsible for the major emissions. After the results got from this inventory, the company knowing some of the main emission sources can monitor them to verify if the results are correct, and implement modifications when necessary maintenance, in order to minimize such emissions.

Key words: Emissions Inventory, Volatile Organic Compounds, Fugitive Emissions

Trabalho recebido em 13/11/2006 e aceito para publicação em 15/11/2006.

¹ Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) do primeiro autor apresentado junto ao curso de Engenharia Ambiental do Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal (UNIPINHAL) em novembro de 2005.

² Engenheiro Ambiental. E-mail: prezotti@uol.com.br

³ Eng^o Química, Doutora em Engenharia Química; Docente do Curso de Engenharia Ambiental do UNIPINHAL, Pesquisador colaborador voluntário da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Orientadora do TCC. Av. Helio Vergueiro Leite s/n, C.P. 05, CEP 13990-000, Espírito Santo do Pinhal – SP. E-mail: anadres@directnet.com.br

1. INTRODUÇÃO

Com a grande globalização mundial, as empresas começaram a produzir cada vez mais para suprir o aumento da demanda por produtos de diversas utilidades pelos seres humanos.

Porém, o mundo encontra-se em face de um grande problema: a elevada produção pelas indústrias cada vez mais gera subprodutos indesejados, tais como efluentes, resíduos sólidos e emissões de gases e material particulado na atmosfera.

A poluição atmosférica é consequência da emissão de gases tóxicos e de material particulado na atmosfera, em níveis que causam danos ao meio ambiente.

Ela tem crescido em quase todas as grandes aglomerações urbanas e industriais do mundo, afetando não só a qualidade local do ar, mas produzindo efeitos que se manifestam na saúde da população. Este fato se reflete ao longo dos anos em vários países industrializados e também em países em desenvolvimento, como o Brasil, que abriga várias empresas em seus pólos de produção e tem tido um aumento crescente em sua frota veicular.

Como exemplo de regiões industrializadas do país, pode-se citar o Pólo Industrial do município de Paulínia, localizada na Região Metropolitana de Campinas, estado de São Paulo, o qual

apresenta uma população de 51.000 habitantes (IBGE, 2000).

Em 1972 foi instalada no município a refinaria de Paulínia (REPLAN), a qual impulsionou o desenvolvimento industrial na região tornando-a um dos mais importantes pólos industriais do Brasil. Há ainda no território de Paulínia um grande número de empresas químicas e petroquímicas, as quais resultavam num total de 107 indústrias no ano de 2000 (CLEMENTE, 2000).

Por se tratar de um pólo petroquímico, devem ser ressaltados problemas gerados no ar atmosférico, estes causados por processos de emissões industriais e também por emissões veiculares. Estudos já realizados no município alertam sobre locais onde as ultrapassagens de padrão de qualidade do ar de ozônio (O_3) são mais freqüentes. (TRESMONDI, 2003).

Também foi verificado que os seus precursores, como NO_x , são emitidos em grande quantidade pelas indústrias de Paulínia e pela queima de combustível fóssil dos veículos que transitam na cidade de Campinas SP, distante apenas 20km desse município (TRESMONDI, 2003).

Clemente (2000) através de um inventário de emissões e estudo de dispersão realizado no município de

Paulínia constatou concentrações elevadas de poluentes, como SO₂ e/ou NO_x.

Tresmondi (2003) concluiu que os resultados das concentrações dos poluentes encontrados no ar do município, quando comparados com os padrões da legislação nacional, permitem afirmar que o ozônio é um problema na qualidade do ar da região e as partículas inaláveis apresentam potencial de ultrapassagem do padrão anual.

Portanto, é de grande importância para uma empresa o conhecimento de todas as emissões que ocorrem em seu processo industrial, verificando se elas, de alguma forma, causam impacto à qualidade do ar na região.

Compostos orgânicos voláteis (COV) merecem atenção especial quando se pretende reduzir o problema de elevadas concentrações de ozônio troposférico. Por meio de um inventário de emissões, uma empresa poderá conhecer os seus pontos críticos de emissões de COV que, além de tóxicos, são precursores do ozônio. Com o inventário, pode-se verificar se há desperdício de matéria-prima em seu processo industrial devido a estas emissões, o que possibilita medidas de controle e acompanhamento do problema, e a redução de possíveis gastos causados por essas emissões.

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar as fontes de emissão de COV em uma indústria petroquímica que se encontra instalada no município de Paulínia (SP) e realizar o inventário de emissões por meio de diversas ferramentas tais como o modelo de emissão TANKS (U.S. EPA, 1993) e fatores relacionados a emissões fugitivas (U.S. EPA, 1995).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O problema da poluição do ar é intenso nas grandes cidades, especialmente naquelas localizadas nos países em desenvolvimento. Segundo uma avaliação do GEMS (Sistema Global de Monitoramento Ambiental), mais de 1,3 bilhões de pessoas mora em cidades onde a concentração de particulados no ar ultrapassa os limites estabelecidos nos padrões da Organização Mundial da Saúde – OMS. Já para os óxidos de enxofre, 1,2 bilhões de pessoas são expostas a concentrações acima dos limites permitidos pela OMS.

Baseado na atualização dos dados obtidos no GEMS, a OMS chegou à conclusão que 1,6 bilhões de pessoas correm riscos de saúde em consequência da poluição do ar (LORA, 2002).

As emissões de poluentes atmosféricos podem ser classificadas em (LORA, 2002):

a) Antropogênicas: aquelas provocadas pela ação do homem (indústria, transporte, geração de energia, etc.)

b) Naturais: causados por processos naturais, tais como emissões vulcânicas, processos microbiológicos, etc.

Os poluentes também são classificados em primários e secundários. Os primários são aqueles lançados diretamente no ar. São exemplos desse tipo de poluente o dióxido de enxofre (SO_2), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO) e alguns particulados como a poeira. Os secundários formam-se na atmosfera por meio de reações que ocorrem devido à presença de certas substâncias químicas e determinadas condições físicas. Por exemplo, o SO_2 reage com o vapor de água para produzir o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que precipita originando a chamada “chuva ácida” (LORA, 2002).

No ar, a presença de poluentes, como os que apresentam padrão na legislação nacional, gera os seguintes efeitos indesejados (ZANNETTI, 1990 *apud* TRESMONDI, 2003): odor, problemas na saúde humana, alterações nos materiais, prejuízos ecológicos, alterações meteorológicas, efeitos decorrentes da deposição ácida, efeitos decorrentes do aumento de CO_2 .

Os hidrocarbonetos são resultantes da queima incompleta dos combustíveis, bem como da evaporação desses combustíveis e de outros materiais como, por exemplo, os solventes orgânicos (BRAGA *et al*, 2002). Uma grande parte das emissões de hidrocarbonetos deve-se às emissões fugitivas, principalmente devido à estocagem de produtos orgânicos voláteis. Essas emissões são ocasionadas devido à falhas do selo e/ou as juntas defeituosas de equipamentos industriais, como: as bombas, as válvulas, as válvulas de alívio de pressão, as flanges, os agitadores, os compressores e as conexões de amostragem.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são “quaisquer compostos que contenham carbono que participam das reações fotoquímicas na atmosfera, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos e carbono de amônio” (SOUSA, 2002).

Esses compostos constituem uma classe de poluentes do ar que são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular, por meio da combustão de combustíveis fósseis e perdas evaporativas, e por processos industriais. Todavia, eles podem ser também gerados naturalmente por processos metabólicos de certos tipos de vegetais (DERWENT, 1995

apud ALBUQUERQUE E TOMAZ, 2003).

O inventário de emissões é o estudo das fontes industriais visando identificar, localizar, quantificar e qualificar todos os componentes que estão sendo descarregados para a atmosfera. Ele tem sido um instrumento fundamental no gerenciamento da qualidade do ar, pois as estimativas de emissões são importantes para o desenvolvimento de estratégias que determinam a aplicabilidade de programas de controle, verificando os efeitos das fontes e estratégias de mitigação apropriada (U.S. EPA, 1994).

Diversas refinarias e plantas petroquímicas têm estimado e rastreado suas emissões de COV. Contribuições totais das emissões de COV dependem dos processos industriais utilizados e dos controles de emissões instalados. Em termos de distribuição das fontes de COV aproximadamente 79% são dos tanques de armazenamento, 18% dos “vents” e 3% dos incidentes, tais como vazamentos acidentais, emissões devido a condições transientes etc.

Das distribuições de fontes não-pontuais de COV's, aproximadamente 86% são fugitivas e 14% dos tratamentos de efluentes. Segundo Siegell (1997) do total de emissões fugitivas, 43% são de válvulas, 27% de bombas, 18% de válvulas

de alívio de pressão, 8% de compressores, 3% de flanges e 1% de drenos.

No geral, seis tipos de técnicas são usadas para estimar emissões nas instalações industriais: medida direta, balanço de massa, uso de fatores de emissão, cálculos de engenharia, amostragem de chaminé e modelos de estimativa disponíveis em *software* (UNITAR, 1998 apud PARK *et al.* 2002).

A medida direta inclui a amostragem periódica ou o monitoramento contínuo, sendo que ela produz valores mais exatos. Porém, é de custo elevado e necessita um grande tempo para a sua elaboração. Este método é baseado nas vazões do gás e nas concentrações das substâncias nas correntes.

O balanço de massa identifica a entrada e a saída de uma substância em uma instalação industrial, processo, ou partes de equipamentos. As emissões são calculadas pela diferença entre as quantidades de cada substância na entrada e saída.

Os fatores de emissões são desenvolvidos baseando-se nas emissões médias medidas nos equipamentos, nos processos ou instalações industriais similares. São muito eficazes em relação às quantidades estimadas em emissão de fontes fugitivas.

As emissões de um processo podem ser estimadas usando vários fatores de emissão obtidos em processos similares. Assim, por meio do uso do fator de emissão obtém-se a emissão total (U.S. EPA, 2000), conforme a equação 1:

$$E = F.N.f.t \quad (1)$$

Em que E é a emissão de uma substância (kg ano^{-1}); F é a fração de uma substância em uma corrente; N é o número de fontes; f é o fator de emissão ($\text{kg h}^{-1} \text{ fonte}^{-1}$) e t o tempo de operação (h ano^{-1}).

Um fator de emissão é um valor representativo que tenta relacionar a quantidade de um poluente liberado para a atmosfera com uma atividade associada à mesma. Fatores de emissão podem estar baseados na medida das amostragens de chaminé, modelagem, balanço de massa ou outras informações (LORA, 2002).

O AP-42 foi desenvolvido como um recurso para ajudar as indústrias a calcularem suas emissões de fontes pontuais como, por exemplo, caldeiras, fornos, compressores, máquinas de combustão interna, tanques de estocagem e estações de serviço.

Em alguns casos, na combustão, ocorrem emissões de material particulado, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre, monóxido de carbono, óxido de nitrogênio

e compostos orgânicos voláteis, especialmente emissões de metanos e não-metanos. Em geral, os fatores de emissões AP-42 estão em unidades da massa de substâncias emitidas por volume de combustível queimado (CLEMENTE, 2000). As emissões de processo são obtidas pela multiplicação do fator de emissão (g kg^{-1}) pelo volume de produção (U.S.EPA, 1981).

A quantidade emitida também pode ser estimada pelo método de cálculos da engenharia. Este método requer o conhecimento de algumas propriedades das substâncias químicas, tais como: a pressão de vapor, a solubilidade e o coeficiente de difusão. Além dessas informações, são necessários os meteorológicos, a temperatura média, e a velocidade de vento (UNITAR, 1998 *apud* PARK *et al*, 2002).

A amostragem em chaminé é um procedimento experimental utilizado para avaliar as características dos fluxos gasosos emitidos em processos industriais. O objetivo é quantificar as emissões de poluentes para verificar, entre outras coisas, se estas emissões se enquadram na legislação vigente, se um equipamento de controle está operando nas condições especificadas pelo fabricante ou ainda, para estabelecer padrões de emissões (U.S. EPA, 1998).

Existem também modelos para estimar emissões baseados em equações fenomenológicas e valores empíricos. Trata-se de softwares que são usados quando um grande número de equações e interações devem ser manipuladas.

O U.S.EPA desenvolveu códigos de simulação em Fortran para os algoritmos de modelos de emissão, um desses modelos é o TANKS, o qual é utilizado para estimar emissões de líquidos orgânicos em tanques de armazenamento.

Este software permite que o usuário forneça informações sobre o tanque de armazenamento (dimensão, construção, conservação, pintura etc), o conteúdo líquido (componentes químicos e temperatura do líquido), e sobre a localização do tanque (cidade, temperatura ambiente, etc), gerando assim um relatório de emissões.

As emissões que ocorrem nos tanques devido à movimentação do líquido armazenado são denominadas “de trabalho”. Também ocorrem emissões pela variação de temperatura e pressão no interior dos tanques, denominadas “estagnadas”. Ambas ocorrem nos “vents” dos tanques.

Park *et al.* (2002) desenvolveram um programa para as estimar emissões de indústrias na Coreia do Sul, denominado TRWIN, visando contribuir para o

inventário de emissões de produtos tóxicos. Segundo os autores, mais de 90% das emissões das 156 indústrias químicas e petroquímicas inventariadas foram liberadas para a atmosfera na Coreia do Sul. Nesse estudo, verificou-se que os compostos orgânicos voláteis foram os principais contaminantes do ar, sendo liberados predominantemente por emissões fugitivas ocorridas em válvulas, bombas ou flanges.

Existem diferentes metodologias para estimar emissões fugitivas de equipamentos. As metodologias que podem ser usadas por todas empresas para se desenvolver um inventário de emissões de COT (carbono orgânico total) ou de COV são, em ordem crescente, as seguintes: aproximação do fator médio de emissão, utilização de faixas de “*screening*”; correlação EPA e a correlação específica da unidade.

No geral, as abordagens mais refinadas requerem mais dados e fornecem estimativas mais exatas da emissão para uma unidade de processo.

Na aproximação do fator de emissão médio e na de faixas de “*screening*”, os fatores de emissão são combinados com a contagem dos equipamentos utilizados no processo, para que se possa estimar as emissões. Para estimar emissões com a correlação EPA aproximam-se as

concentrações medidas (valores obtidos) para todos os equipamentos. Cada equipamento participa individualmente nas correlações gerais desenvolvidas pelo EPA.

Na correlação específica os dados de vazamento são medidos para um conjunto da unidade com componentes individuais dos equipamentos e usados então para desenvolver correlações específicas. Os valores obtidos para todos os componentes são então incorporados nestas correlações para estimar emissões.

Para que se realize um inventário de emissões fugitivas é necessária uma contagem exata de componentes de cada um dos equipamentos (isto é, válvulas, bombas, conectores etc.).

Adicionalmente, para alguns tipos de equipamentos, a contagem deve ser mais descrita pelo tipo de operação exercida (isto é, líquido pesado, líquido leve e gás). As emissões ocorrem dos equipamentos de processo sempre que componentes nas correntes de líquido ou gás vazam. Estas emissões ocorrem aleatoriamente e geralmente são difíceis de prever.

Além disso, estas emissões podem ser intermitentes e variar na intensidade ao longo do tempo. Conseqüentemente, as medidas de emissões dos equipamentos representam uma estimativa "instantânea" do processo de emissão.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no período de junho a novembro de 2005 em uma indústria petroquímica localizada no município de Paulínia – SP. Os dados utilizados para o cálculo das emissões fugitivas e em tanques são relativos ao ano inteiro.

Para a realização do inventário parcial de emissões da indústria foi utilizado o método de fator médio de emissão para processo, pois não havia dados de "screening" (U.S EPA, 1995). Foi, portanto, necessário realizar uma contagem dos equipamentos relacionados às emissões fugitivas, a qual foi realizada por meio de pesquisa nos dados de SDCD (sistema digital de controle distribuído).

Adotou-se para a avaliação das emissões o sistema de butadieno na indústria em questão. Foi escolhido o butadieno, entre outros produtos, por ser um composto com pressão de vapor relativamente alta e por ter uma toxicidade moderada, quando comparado a outros COV. A contagem dos equipamentos ocorreu desde o local de seu armazenamento até a sua posterior utilização no setor de reação. Os equipamentos listados foram as selagens das bombas, as flanges, as válvulas, as válvulas de alívio de pressão e as conexões de amostragem.

O modelo de emissão TANKS foi utilizado em dois tanques e em um vaso, ambos de armazenamento de água e metanol a ser utilizado no sistema de “brine” (água de resfriamento) para os trocadores de calor da planta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Depois das avaliações necessárias foram utilizados fatores de emissão para estimar as emissões fugitivas nas linhas de transporte de butadieno. Para esse fim, empregou-se o modelo para a estimativa das emissões da mistura água-metanol nos tanques.

Para os equipamentos listados no sistema de butadieno foram utilizados os fatores de emissão (U.S. EPA, 1995) apresentados na Tabela 1.

De posse da quantidade dos equipamentos e do fator de emissão obtiveram-se as emissões totais por fonte.

A Tabela 2 refere-se aos resultados das emissões fugitivas nos equipamentos listados no sistema de butadieno.

Contabilizando o número de equipamentos com emissão e o tempo de operação (h/ano), obteve-se um valor de emissão anual de COV na área estudada de 28.979 Kg.

Avaliando a distribuição total das emissões fugitivas geradas, pode-se observar na Figura 1 que as flanges foram

as grandes responsáveis pelas emissões fugitivas com 64% do total, seguidas pelas válvulas, que contribuem com 31%.

A unidade de “brine”(sistema de resfriamento) consiste em dois tanques e um vaso contendo 60% de água e 40% de metanol. Nessa área foi aplicado o software TANKS para estimar as emissões.

Para a utilização do software foi necessária a obtenção de dados físicos dos tanques e de propriedades físico-químicas da mistura. Estes dados referem-se ao volume dos tanques, suas dimensões tais como, a altura, diâmetro, volume de trabalho e também a quantidade de “turnovers” no ano.

Os “turnovers” correspondem ao número de vezes que o tanque é esvaziado ou cheio por ano, neste caso os tanques e o vaso em questão apenas apresentam pequenas oscilações em seus volumes e dificilmente são esvaziados. Portanto não foram consideradas as ocorrências de “turnovers” nos tanques e no vaso em estudo. Após os dados necessários terem sido obtidos, foram calculadas as emissões. Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 3 para os tanques e na Tabela 4 para o vaso. Nos tanques de água/metanol o software estimou um total de 195 Kg ano⁻¹, enquanto na Tabela 4 nota-se que a emissão é de apenas 0,53 Kg.

Tabela 1. Fatores de emissão para equipamentos.

| Equipamento | Serviço | Fator de Emissão (kg h ⁻¹) |
|-------------------------------|------------------|---|
| Válvulas | Gás | 0,00597 |
| | Líquidos Leves | 0,00403 |
| | Líquidos Pesados | 0,00023 |
| Selagens de Bombas | Líquidos Leves | 0,01990 |
| | Líquidos Pesados | 0,00862 |
| Selagens dos Compressores | Gás | 0,22800 |
| Válvulas de alívio de pressão | Gás | 0,10400 |
| Conectores | Todos | 0,00183 |
| Linhas Abertas/Fechadas | Todos | 0,00170 |
| Conexões de Amostragem | Todos | 0,01500 |

Fonte: (U.S. EPA, 1995)

Tabela 2. Emissões fugitivas contabilizadas após a contagem dos equipamentos do sistema butadieno, numa indústria petroquímica, em Paulínia – SP, no ano de 2005.

| Equipamento | Quantidade de equipamentos | Fator de emissão kg h ⁻¹ | Emissões totais kg h ⁻¹ |
|-------------------------------|----------------------------|--|---------------------------------------|
| Válvulas | 200 | 0,00597 | 1,194 |
| Flanges | 410 | 0,00183 | 0,750 |
| Selagem de Bombas | 2 | 0,0199 | 0,039 |
| Válvulas de alívio de pressão | 10 | 0,104 | 1,040 |
| Conexões de amostragem | 22 | 0,015 | 0,330 |

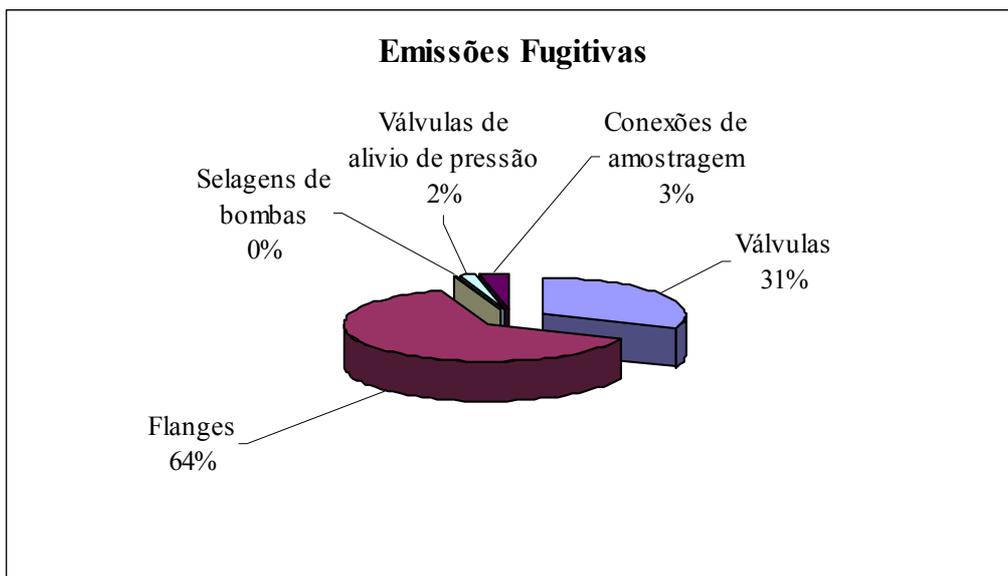


Figura 1. Distribuição das emissões fugitivas que ocorrem nos equipamentos de um processo em uma indústria petroquímica em Paulínia – SP.

Tabela 3. Resultados das emissões anuais dos tanques obtidos pelo software TANKS, para uma indústria petroquímica, em Paulínia – SP.

| Composto | Emissões Anuais (kg) | | |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| | Emissões de trabalho | Emissões estagnadas | Total de emissões |
| Mistura água 60% e metanol 40% | | | |
| Tanque - 1 | 0 | 117 | 117 |
| Tanque - 2 | 0 | 78 | 78 |

Tabela 4. Resultados das emissões anuais do vaso de água metanol obtidos pelo software TANKS, para uma indústria petroquímica, em Paulínia – SP.

| Composto | Emissões Anuais (kg) | | |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| | Emissões de trabalho | Emissões estagnadas | Total de emissões |
| Mistura de água 60% e metanol 40% | 0 | 0,53 | 0,53 |

A Tabela 4 apresenta as emissões ocorridas no vaso um de água e metanol

Deve-se levar em conta que são dois os tanques que possuem as mesmas dimensões e volume. Porém há uma pequena diferença entre suas temperaturas, o que influencia nas emissões. A média de temperatura de trabalho no tanque 1 para efeito da estimativa de emissões é de 3,5 °C, já o tanque 2 tem uma média de temperatura de trabalho de 2,0 °C.

A soma total de perdas/emissões dos dois tanques é de 195,53 kg ano⁻¹. Já o vaso de água e metanol tem uma temperatura média de trabalho de -1 °C sendo assim inferior às temperaturas dos tanques, por isso obteve-se uma menor emissão, com um total de 0,53 kg. As emissões de trabalho em ambos os casos não foram consideradas devido ao fato de não haver ocorrências de “turnovers”.

Verificou-se junto à empresa que a reposição de metanol no sistema de “brine”, nos anos de operação da planta petroquímica, é inferior ao estimado pelo software, uma vez que a reposição ocorre a cada três anos. Isto possivelmente se deve ao fato do software considerar as condições meteorológicas médias mensais, o que não representa as variações diárias de temperatura e pressão.

A maior contribuição das emissões no sistema de “brine” é devida ao tanque

1, que é responsável por 60% das emissões, como pode ser observado na Figura 2.

Avaliando-se as emissões fugitivas em equipamentos e nos tanques do processo, podemos observar pela Figura 3 que a maior contribuição corresponde àquelas geradas nos equipamentos.

Com base no inventário realizado conclui-se que o maior responsável pelas emissões que ocorrem nesta indústria são as emissões fugitivas ocorridas nos equipamentos do processo, com 99%, destacando-se as flanges como principal equipamento crítico e com uma pequena margem de 1% para as emissões referentes ao sistema de “brine”. Porém, há outros pontos de emissões fugitivas que não foram inventariados.

Na literatura, considera-se que entre as emissões industriais 86% são devido a emissões fugitivas e o restante ocorre em outras etapas, como o tratamento de efluentes. Pode-se dizer, portanto, que o resultado obtido está adequado ao sistema inventariado, porém deve-se ressaltar que o sistema de tratamento de efluentes não foi inventariado.

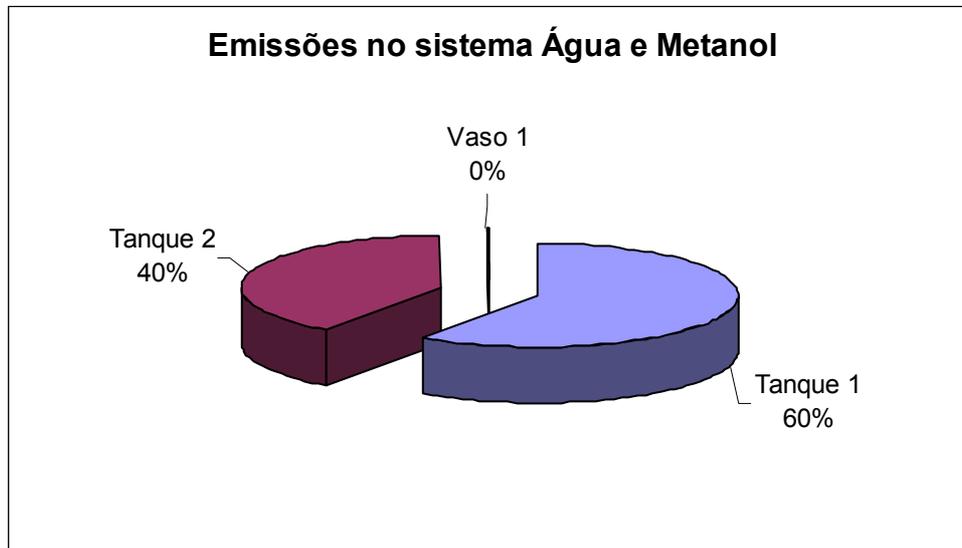


Figura 2. Distribuição das emissões no sistema de “brine”, para uma indústria petroquímica, em Paulínia – SP.

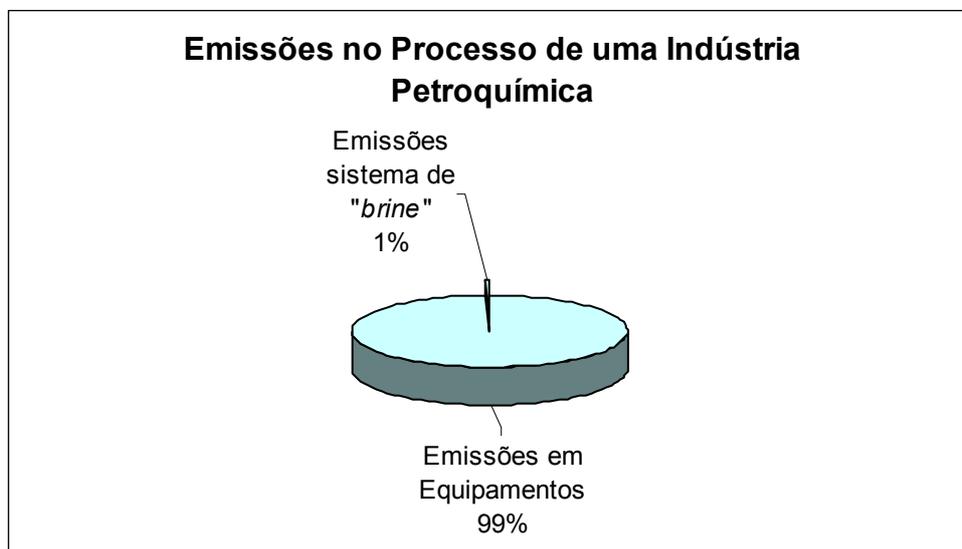


Figura 3. Distribuição das emissões no processo de fabricação de uma indústria petroquímica, em Paulínia – SP.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou uma estimativa das emissões em uma indústria petroquímica. Deve-se também ressaltar que não foi realizado um inventário total das emissões, mais sim parcial, pois este foi realizado em apenas alguns pontos da fábrica.

O total das emissões anuais de compostos orgânicos voláteis que ocorrem nas áreas inventariadas da fábrica é de 29,2 t ano⁻¹.

Para saber se essa quantidade emitida está influenciando na atmosfera local seria necessário um estudo de dispersão dos poluentes, ou até mesmo uma avaliação mais detalhada dos efeitos de cada poluente que é emitido por meio de monitoramento da qualidade do ar no entorno da empresa.

É fundamental que sejam realizados testes de “*screening*” nas emissões fugitivas para a sua quantificação com métodos mais rigorosos que os aqui apresentados. A principal contribuição deste trabalho é a classificação das principais fontes de emissão no processo em análise.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, E.L; TOMAZ, E. Concentração Indoor e Outdoor de COV Seleccionados em Atmosfera Urbana. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3, Canoas-RS, 2003, ANAIS... Canoas: UNICAMP, 2003. CD-ROM
- BRAGA, B; *et al.* **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: PrenticeHall, 2002. 319p
- CLEMENTE, D.A. **Estudo do impacto ambiental das fontes industriais de poluição do ar no município de Paulínia – SP empregando o modelo ISCST3**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000. 179p. Dissertação (Mestrado).
- DERWENT, R. G., “Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere”, pp. 1-15, In: HESTER, R. E. AND 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
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Demográfico 2000**. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br>>. Acesso em: 30 jan 2002.
- LORA, S.E.E. **Prevenção ao controle da poluição nos setores Energia, industrial e transporte**. 2. ed: Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 481p.

- PARK, H. *et al.* Releases and transfer from petroleum and chemical manufacturing industries in Korea. **Atmospheric Environment**. South Korea, v. 36, p. 4851 - 4861, jul.2002.
- SIEGELL, J.H. "Improve VOC emission predictions". **Hydrocarbon Processing**. v.76, n.4, p.119-121, 1997
- SOUSA, K.R.P. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis no ar do município de Paulínia**. Universidade de Campinas. Dissertação. Mestrado. 240 p., 2002.
- TRESMONDI, A.C.C.L.T. **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia-SP: 2000 – 2002**. Universidade Estadual de Campinas, 2003. 325 p. Tese (Doutorado).
- UNITAR. Guidance for Facilities on PRTR Data Estimation and Reporting, **IOMC**. Geneva, Switzerland. 1998
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency - Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Vol. I: Stationary Point and Area Sources, 5th edition. **Emission Factor Documentation For AP-42. Chapter 7: Liquid Storage Tanks**. Office of air quality . Research Triangle Park, N.C. 1993
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency - Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Vol. I: Stationary Point and Area Sources, 5th edition. **Emission Factor Documentation For AP-42. Chapter 6: Organic Chemical Process Industry**. Office of air quality and standards. Research Triangle Park, N.C. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch06/final/c06s10.pdf>> 1981.
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency - **EPA's Emission Guidance Materials. Clearinghouse for Inventories and Emission Factors**. Office of air quality planning and standards. EPA – 454/R – 94 – 022. Research Triangle Park, N.C. 1994
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency – **Guideline on ozone monitoring site selection**, Research Triangle Park, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/criteria/reldocs/r-98-002.pdf>>. Acesso em: 10 jan 2005.
- U.S. EPA – Environmental Protection Agency - Fire 6.23. **A database of emission factors**, 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/fireindex.html>> Acesso em: 3 mai 2005.
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency - **Protocol for Equipment Leak Emission Estimates**. U.S.Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards, 453/R-95-017. Research Triangle Park, North Carolina. 1995.
- ZANNETTI, P. **Air Pollution Modeling: Theories, Computacional Methods and Available Software**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, 444 p.