



IBP1917_08

**CONTROLE DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA EM POSTOS DE
DISTRIBUIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS**
Domenico Capulli, Vanessa Novello²

IBP1917_08

CONTROLE DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA EM POSTOS DE DISTRIBUIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

Copyright 2008, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008*, realizada no período de 15 a 18 de setembro de 2008, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008*.

Resumo

A operação de distribuição de combustíveis no mercado varejista implica em múltiplos fracionamentos exercidos pelas bombas de abastecimento cujos ciclos são de frequência e duração dependentes da demanda. Esta operação implica na emissão de poluentes atmosféricos críticos que precisam ser depurados com tecnologia especializada. O processo de abastecimento acarreta em emissões pontuais de poluentes, tanto na região do atendimento ao cliente, onde estes se dispersam nas vizinhanças da bomba e do veículo, quanto nas operações de carregamento dos tanques enterrados do posto de distribuição. Ambos são constituídos por Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), produtos que facilmente formam vapores a pressão e temperatura ambientes e que são as frações mais leves e nobres contidas nos combustíveis. Seu efeito poluidor deve-se ao potencial desses compostos participarem de reações fotoquímicas, quando a corrente de gás é emitida para o ambiente, catalisando a formação de ozônio e de outros oxidantes fotoquímicos, causando também a formação do “smog” fotoquímico nas camadas inferiores da atmosfera, onde tem um efeito oxidante altamente prejudicial à vida animal e vegetal. Além de focar os danos à saúde e ao meio ambiente, temos a irracionalidade do prejuízo causado pela perda continuada de vapores combustíveis que apesar do elevado custo de extração-distilação-transferência é desperdiçado sem uso, ao invés de serem recuperados com tecnologias limpas que não geram descartáveis. Nosso objetivo é apresentar uma tecnologia de centrifugação bifásica refrigerada multiventuri que alcança elevada sinergia de contato, condensando os gases poluentes e os eliminando do ar a ser liberado para o ambiente.

Abstract

The operation of the fuel distribution in the retail market involves multiple pieces exercised by the pumps to supply its cycles of frequency and duration are dependent on demand. This operation involves the critical issue of air pollutants that must be purified with specialized technology. The process entails the supply point in emissions of pollutants, both in the customer service, where they disperse in the vicinity of the bomb and the vehicle, as in the operations of loading of tanks buried the post of distribution. Both are made of Volatile Organic Compounds (VOCs), products that easily form the vapor pressure and temperature environments and that are lighter fractions and noble contained in fuels. Its purpose polluter due to the potential of these compounds participate in photochemical reactions, when the stream of gas is emitted into the environment, catalyzing the formation of ozone and other photochemical oxidants, also causing the formation of smog photochemical in the lower layers atmosphere, where it has an effect oxidizer highly detrimental to animal and plant life. In addition to focus the damage to health and the environment, we have the irrationality of the damage caused by the continuing loss of fuel vapors that despite the high cost of extraction-distillation-transfer is wasted without use, instead of being recovered with clean technologies that do not generate disposable. Our goal is to provide a biphasic refrigerated centrifuge technology that achieves high multiventuri synergy of contact, condensed the noxious and eliminating the air to be released into the environment.

1. Introdução

Nas áreas metropolitanas, o problema da poluição do ar tem-se constituído numa das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes. As emissões causadas pelo abastecimento de veículos carregam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos sobre a saúde. Essa emissão é composta de gases das frações voláteis de hidrocarbonetos (HC) classificados como COVs - Compostos Orgânicos Voláteis (VOC-Volatile Organic Compounds) que causam grande incômodo e efeitos maléficis a saúde dos operadores e usuários das áreas de abastecimento.

A poluição do ar causada nas operações de abastecimento de combustíveis tem sido negligenciada sob o manto de ser uma pequena fonte de emissão instável e sem inventário de series históricas registradas do impacto ambiental causado. São crescentes as taxas de entrada de automóveis no mercado, que a despeito das inovações tecnológicas de combustão (injeção eletrônica, sonda lambda, flexfuel, etc) a totalização da carga de poluentes da combustão apresenta saldo incrementado. A poluição dos gases de combustão já foi bastante estudada, avaliada e ponderada pelo uso de tecnologias mais limpas e de controle, enquanto que as emissões fugitivas das operações de abastecimento estão no ostracismo face a intermitência de sua emissão e principalmente a restrita divulgação de seus malefícios e a indisponibilidade de tecnologias BACT (“Best Available Demonstrated Control Technology”), isto é, as melhores tecnologias de controle comprovadamente existentes, nos estimularam a desenvolver e aplicar a tecnologia da centrifugação multiventuri, associada à criogenia, para recuperar por condensação as frações orgânicas volatilizadas nas operações de enchimento e descarga de tanques e abastecimento de veículos.

Portanto, temos a caracterizar dois focos de emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs): um dissimulado atuando na vizinhança da bomba de abastecimento, que afeta continuamente os frentistas, e outro concentrado e de menor frequência que afeta a vizinhança como um todo através das operações de descarga dos caminhões-tanque. Apresentaremos as tecnologias de captação e tratamento deste tipo de poluente para atender os mais exigentes e restritivos índices de emissão de poluentes, estabelecidos pela EPA e a Comunidade Européia.

2. Caracterização dos focos de emissão

A caracterização dos focos de emissões de poluentes são os bocais de enchimento das bombas de abastecimento no ponto de atendimento ao cliente, onde há dispersão de gases nas vizinhanças da bomba e operações de carregamento dos tanques enterrados do posto de distribuição. Os focos mencionados são constituídos de emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs): produtos que facilmente formam vapores a pressão e temperatura ambientes e que são as frações mais leves e nobres contidas nos combustíveis. Os COVs representam um grave problema para a poluição do ar, representando a segunda maior fonte de poluentes depois da queima de combustíveis fosseis.

Mais precisamente, o primeiro foco de emissão de COVs é dissimulado, atuando na vizinhança da bomba de abastecimento, afetando continuamente os frentistas e o segundo é concentrado e de menor frequência, afetando a vizinhança como um todo através das operações de descarga dos caminhões-tanque.

As operações de abastecimento convencional, muitas vezes feitas até pelo próprio cliente, acarretam numa superexposição a concentrações de vapores de gasolina na faixa de 500 a 1000ppm podendo causar diversas reações alérgicas e do trato respiratório. Esses efeitos são multiplicados no caso dos frentistas, pois sua exposição é diária. No caso das operações de descarga de combustíveis por caminhões-tanque, mesmo aderindo ao descarregamento bottom-loading, que minimiza a perda por evaporação, ainda há prejuízo à saúde por exposição direta dos frentistas frente à evaporação do combustível, já que este apresenta frações voláteis à temperatura ambiente, maximizando essa taxa à medida que a temperatura aumenta. A opção de carregamento /descarga por baixo (“bottom loading”) em nada muda a taxa de emissão da descarga no posto enquanto existirem os respiros dos tanques.

A figura 1 abaixo mostra o esquema dos focos de emissão apresentados acima.



Figura 1: Esquema simplificado dos focos de emissão na cadeia de distribuição de combustíveis.

2.1. Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos Orgânicos voláteis são caracterizados por de gases dos hidrocarbonetos (HC) são combustíveis não queimados ou parcialmente queimados que é expelido pelo motor - alguns tipos de hidrocarbonetos reagem na atmosfera promovendo a formação do "smog" fotoquímico.

O controle desses poluentes é recomendável além dos fatores mencionados acima relacionados à saúde, também por motivos de segurança. Os vapores mais densos que o ar podem se concentrar em áreas mais baixas, conduzindo a uma explosão quando encontram uma fonte de ignição ou eletricidade estática.

2.2. Danos ao Meio ambiente e Saúde

Segundo estudos publicados em papers, jornais e pesquisas já foram relatados uma série de complicações no ser humano, fauna e flora devido à exposição à COVs providos dos focos de emissão descritos acima.

As plantas são sensíveis à exposição de poluentes e, geralmente, sofrem danos mais significativos em concentrações mais baixas do que os limites de exposição estabelecidos à saúde humana. O estímulo proveniente de um poluente provoca reações nos vegetais, causando alterações no seu funcionamento. Segundo uns programas desenvolvidos na Califórnia em 1955 foram detectados naquela época, vários danos à fauna e flora devido ao efeito "smog" fotoquímico. Este efeito se dá pela presença de ozônio nas camadas inferiores da atmosfera causando efeitos oxidantes altamente prejudiciais à vida animal e vegetal. Hoje em dia esse efeito já está num estágio muito avançado.

Em Maio de 2001 foi divulgado pela FAPESP, um estudo sobre natureza do trabalho dos funcionários de postos de gasolina expostos a todo o momento a produtos tóxicos. "O trabalho de um grupo de biólogas da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl), realizado com 30 funcionários de postos de abastecimento de gasolina, diesel e álcool da cidade, indicou que todos eles têm anomalias no núcleo das células, provocadas por substâncias como benzeno. Em todos houve aumento da perda de material genético da célula, podendo causar um câncer, por exemplo.

Em agosto de 2004 foi realizada uma pesquisa pela Biblioteca Setorial Biomédica sobre "Alterações clínicas e oftalmológicas em frentistas expostos a vapores de derivados de petróleo em postos de gasolina do Grande Recife". O objetivo foi observar alterações clínicas e oftalmológicas decorrentes da exposição aos derivados do petróleo. Resultados: 98 frentistas apresentaram anormalidades ao exame oftalmológico.

As emissões "in natura" de vapores combustíveis nos focos de abastecimento e descarga de caminhões-tanque tem-se mostrado nocivos ao ser humano com conseqüências graves como demonstrou o estudo descrito no artigo: "Acute Childhood leukemia and environmental exposure to potential sources of benzene and other hydrocarbons: a case control study" da Revista "Occupational Environmental Medicine de 2004 números 61:727", cujo título foi:

"Leucemia da infância e exposição ambiental aos hidrocarbonetos":

Apesar da evidência que liga a leucemia aguda nos adultos à exposição ocupacional em ambientes com contaminantes contendo COV, incluindo o benzeno, poucos fatores de risco foram identificados para a leucemia aguda nas crianças. Neste estudo de France Steffen (P. 773) e colegas usaram-se dados das entrevistas com pais para examinar associações de fontes ambientais possíveis dos hidrocarbonetos com leucemia aguda na infância entre, 280 casos e 285 controles. Relata-se que as crianças que vivem perto das estações de petróleo ou das lojas de reparo do automóvel tiveram um risco substancialmente mais elevado da leucemia aguda, que aumenta com a proximidade da residência à essas instalações. Embora os autores sugiram que a confirmação é necessária, estas descobertas são de interesse dos postos pois o abastecimento do automóvel é a fonte principal da exposição pública ao benzeno. “

Tabela 1: Caracterização dos Compostos Orgânicos Voláteis, Limite de Exposição e Efeitos Nocivos

Substância	Limite percepção de Odor	Pressão Vapor (40°C) kgf/cm ²	TLV/TWA	Efeito Crítico
			TLV/STEL	
Aromáticos mistos	20ppm	0,089	300ppm	Irritação de mucosas vias respiratórias
			500ppm	
Gasolina	-	0,6	300ppm	Irritação, SNC
			500ppm	
Nafta Petroquímica	-	-	300ppm	Irritação, SNC
			-	
Querosene Aviação	1ppm	-	14ppm	Irritação, SNC, pele
Óleo Diesel	-	-	100mg/m ³	Irritação, pele
Xilenos (C ₈ H ₁₀)	20ppm	0,077	100ppm	Irritação
			150ppm	
Tolueno (C ₇ H ₈)	-	0,043	50ppm	SNC
			-	
Benzeno (C ₆ H ₆)	-	0,01	0,5ppm	Câncer
			2,5ppm	
Tricloroetileno (CICH = CCl ₂)	-	0,46	50 ppm	SNC; dor de cabeça, fígado.
			100 ppm	
Dissulfeto de carbono (CS ₂)	-	3,08	10 ppm	SCV; SN
Estireno (C ₆ H ₆ CH = CH ₂)	-	0,08	20 ppm	Neurotoxicidade; irritação; SNC
			40 ppm	

Nota: Limites de exposição segundo ACGIH- American Conference of Governmental Industrial Higiениsts; TLV-TWA(Threshold limit value -Time Weighted Average) Valor de concentração ponderada para exposição por 8h/dia, 40h/semana sem efeitos nocivos

TLV-STEL(Threshold limit value – Short Term Exposure Limit) Valor de concentração que pode-se expor o ser humano repetidamente por curto intervalos de tempo(15'), máximo 4 vezes ao dia, sem danos crônicos, irritação ou narcose.

A tabela 1 acima mostra os limites e danos à saúde causados pela exposição aos compostos normalmente presentes em postos de gasolina.

A principal preocupação quanto à exposição da população à esses compostos orgânicos voláteis é o mal que eles podem fazer à saúde principalmente das crianças. Um dos principais males à que somos expostos são os solventes orgânicos face sua ação no SNC sistema nervoso central e ter potencial carcinogênico comprovado.

3. Legislação Ambiental

Apesar dos agravantes, a legislação brasileira ainda se mostra incipiente nas matérias relacionadas com emissões atmosféricas de COVs. Os estudos sobre esse tema estão baseados em legislações internacionais, principalmente Europa e Estados Unidos, que consideram parâmetros adequados às suas realidades regionais, inclusive climatológicas. Existem muitas estratégias para o controle de emissão dos compostos orgânicos voláteis. A mais recomendável é o combate da emissão na fonte, através de modificações de processo ou de tecnologias que evitem a perda de produto na forma de emissões gasosas.

Segundo a Resolução nº3 de 28/06/1990 do Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estão estabelecidos como padrões de qualidade do ar os seguintes limites:

- concentração média de 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas totais em suspensão
- concentração média de 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2
- 10.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CO_2 por oito horas de exposição
- 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de O_3 por uma hora de exposição
- concentração média de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2

4. Tecnologias Disponíveis no mercado

Mesmo nos dias atuais poucas são as tecnologias certificadas de recuperação das frações orgânicas volatilizadas, sendo citadas a seguir apenas as com BADCT, (“Best Available Demonstrated Control Technology”), isto é, as melhores tecnologias de controle comprovadamente aplicadas, que são:

- Adsorção em leitos de carvão ativado com ciclo regenerativo por absorção integrado;
- Criogenia para condensação;
- Centrifugação Líquida refrigerada (“lean oil”) Multiventuri de Precipitador Hidrodinâmico;
- Lavadores de Gases Operando com Fluido Orgânico (“lean oil”) com Refrigeração Mecânica.
- Tecnologia de Membranas ou Peneiras Moleculares.

No caso desse estudo apresentado o enfoque será na tecnologia de Centrifugação Líquida refrigerada (“lean oil”) Multiventuri de Precipitador Hidrodinâmico, seus custos, vantagens e aplicações nos focos de emissão de poluentes apresentados anteriormente no tópico nº2.

4.1. Tecnologia de Condensação Bifásica de Vapores Orgânicos de Combustíveis

Nosso estudo aborda o uso da tecnologia de centrifugação bifásica refrigerada multiventuri que alcança elevada sinergia de contato, condensando os gases e os eliminando do ar a ser liberado para o ambiente. A eficiência alcançada qualifica o sistema a atender aos mais exigentes e restritivos índices de emissão de poluentes, estabelecidos pela EPA e Comunidade Européia. Trata-se de unidades compactas auto-aspirantes que quando aplicadas nos respiros dos tanques são capazes de absorver os vapores emitidos pelos tanques subterrâneos; seria requerido a modificação dos bocais das mangueiras flexíveis de abastecimento que passam a ser coaxiais e a dispor de ventosa de bloqueio das emissões fugitivas, encaminhando a totalidade dos vapores desprendidos para o tanque subterrâneo, onde ocupam o volume de combustível transferido. Já os respiros passam a dispor de válvulas de sobre-pressão que mantém o equilíbrio vapor-líquido no interior dos tanques subterrâneos e quando ocorrer o reabastecimento dos tanques temos a expulsão de vapores para tanque pulmão conectado á unidade de condensação de COVs a qual promove a centrifugação dos vapores com óleo diesel refrigerado a -15 ° C provocando as condensação dos vapores que são coletados ao retorno do tanque por sobre- nível de condensado. Os descarregamentos dos caminhões-tanque devem ser tipo “botton load” que geram

menor volume de gás manipulado, sendo previsto um circuito secundário de alívio de pressão em bocal do caminhão tanque com o próprio circuito de vapor orgânico.

O nosso estudo descreve a inovação da extensão de uso da tecnologia de centrifugação líquida dos Precipitadores Hidrodinâmicos historicamente utilizada no controle de gases poluentes atmosféricos, na recuperação de COV's condensáveis, originados na manipulação de carregamento de combustíveis e solventes em bases de distribuição.

O cerne tecnológico dos Precipitadores Hidrodinâmicos é fundamentado na teoria de convergência da amplitude de vibração molecular de fluidos em função do seu estado físico e temperatura, com a sinergia de contato mecânico promovida pela centrifugação simultânea de fluidos bifásicos, gasoso e líquido. A inovação consiste em adotarmos como fluido líquido um solvente ou combustível orgânico de menor pressão de vapor como solubilizador dos vapores combustíveis, com a maximização dos índices de condensação das substâncias voláteis contidas no ar pelo uso da refrigeração em circuito paralelo indireto para resfriamento deste solvente, ou seja transferência de massa induzida pela transferência de energia provocada pelo resfriamento criogênico do fluido solubilizador.

Esta diferença de temperatura tem conexão direta ao estado de excitação molecular dos fluidos, e da eficiência do contato entre os gases e o líquido refrigerado que determinam a condensação dos vapores orgânicos.

Conforme a Figura 5, nesta seqüência o fluxo gasoso é aspirado pelo Precipitador Hidrodinâmico, que através de rotor centrífugo com perímetro multiventuri, dispõe da função autônoma de aspiração ("booster function") dos COV's que serão misturados por centrifugação com um líquido refrigerado, por exemplo óleo diesel, hexano, etc, provocando efeitos de condensação e drástica redução da pressão de vapor.

A centrifugação é responsável pela mistura com elevação da energia cinética do líquido, pela aceleração dos dois fluidos ao perímetro, e pela multiplicação da área de contato obtida no fracionamento induzido pelas centenas de perfurações Venturi existentes no perímetro do rotor. Estas perfurações são responsáveis pela efetiva transferência de massa e energia promovendo a condensação de vapores e solubilização induzida pelo aumento da sinergia da pressão de contato obtida na centrifugação, é a nucleação catalisada pelo líquido orgânico refrigerado em recirculação. O líquido refrigerado em recirculação deve ser um óleo estável refrigerado ("lean oil") recirculante que será submetido a um processo de enriquecimento com as frações mais leves de gasolina, por exemplo, este fluido enriquecido é purgado de forma cíclica com reposição do fluido mãe para reinício do ciclo de enriquecimento. O líquido purgado deve ser encaminhado a tanque de fluido mais denso, por exemplo, óleo diesel. Não devemos entender como uma contaminação, pois como expomos na caracterização dos contaminantes temos que os destilados em larga escala são uma mistura e o volume adicionado de fluido purgado é irrisório quando comparado aos volumes processados.

A recuperação de COV's fundamentada na tecnologia de centrifugação líquida refrigerada dos Precipitadores Hidrodinâmicos não gera elementos ou resíduos a serem descartados, a despeito de outras tecnologias como carvão ativo saturado e com memória seletiva para tolueno que devem ser incinerados, gerando poluição secundária com impacto no efeito estufa e saturação térmica da bacia aérea da região de sua destinação final.

A outra tecnologia competitiva e a de peneira molecular que ainda tem restrições de uso para combustíveis e consumo de energia operacional elevado.

Outro fator determinante na seleção da rota tecnológica é quanto a aplicabilidade múltipla para operações com petróleo contendo condensáveis de alto peso molecular como alcatrões, gás sulfídrico, residuais de água que inviabilizam o uso da tecnologia de carvão ativo ou de membranas face aos riscos de empastamentos obstrutivos destes compostos.

A tecnologia da centrifugação multiventuri com líquido orgânico refrigerado diferencia-se pelo equilíbrio na relação custo – benefício, onde destacamos as dimensões compactas, o custo de investimento estimado entre US\$ 450/m³/h de hidrocarboneto carregado em bases de grande porte á US\$ 2000/m³/h de hidrocarboneto carregado em bases de pequeno porte, flexibilidade operacional com distintos vapores e contaminantes e ausência de elementos descartáveis poluentes.

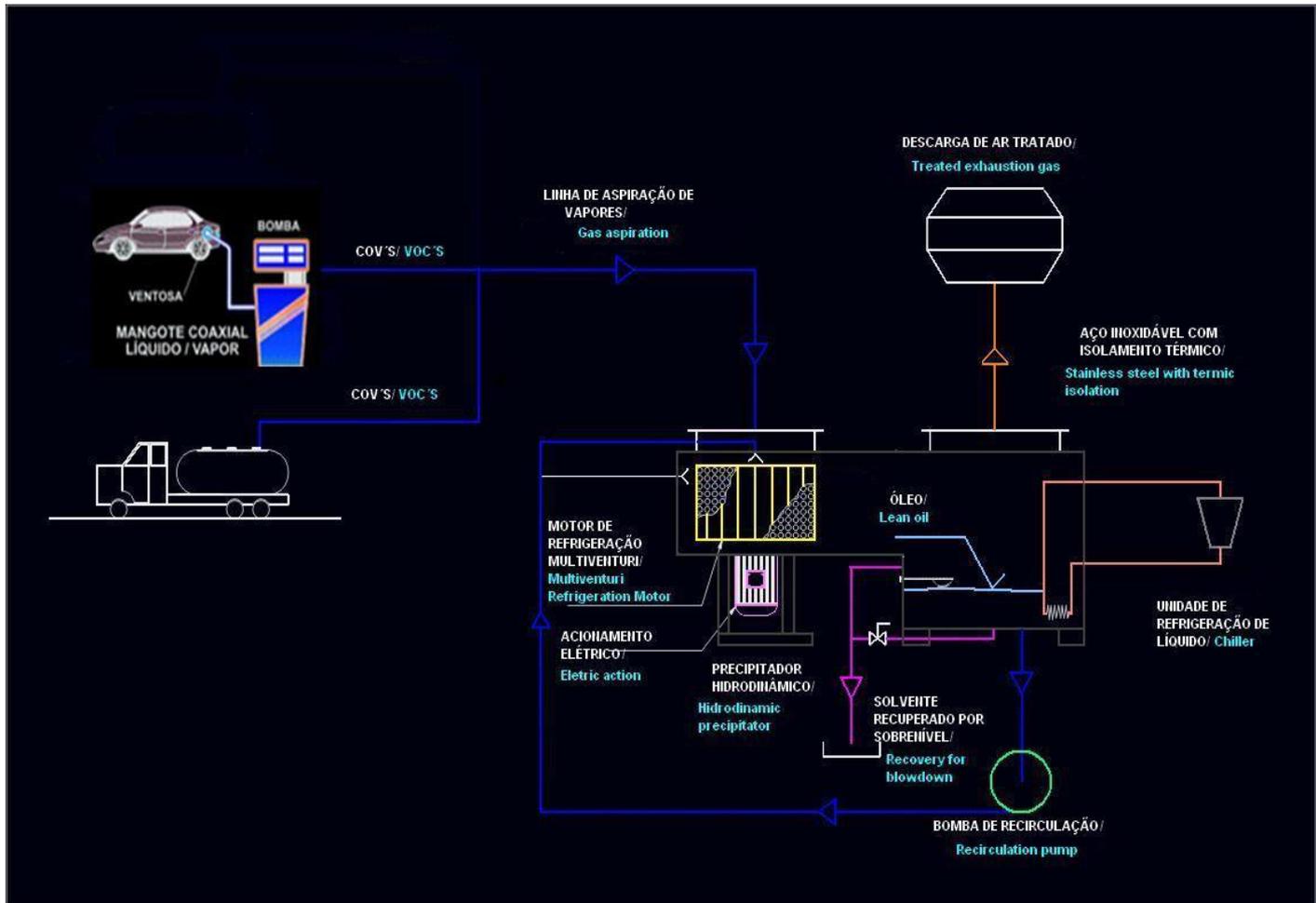


Figura 2: Precipitador Hidrodinâmico em Ciclo Líquido Refrigerado aplicado em Sistema de Recuperação de COV's.

Em nível de comparação, serão apresentados os custos da aplicação de tecnologias de tratamento dos COV's mencionadas acima:

- Tecnologia de membrana para recuperação de vapores temos um investimento de US\$ 2,660.00/m³/h de hidrocarboneto carregado em bases de médio porte.
- Absorção com carvão ativado: para uma base de grande porte seriam gastos cerca de US\$ 710/m³/h de hidrocarboneto carregado em bases de grande porte, exclusivos o custo de descarte de carvão saturado e reposição do novo leito a cada dois anos no máximo salvo descarte compulsório por obstrução dos poros pela presença de condensados de alcatrão.

6. Conclusão

Segundo dados da ANP, em 2006, foram vendidos em território nacional, cerca de 231.150,00 m³/dia de derivados de petróleo. Mas, ao serem submetidos ao nosso clima tropical, tendem a alcançar percentuais de vaporização entre 0,1 a 0,2%, causando uma perda de 462.937,000 litros de combustível por dia. Pela ótica econômica talvez não seja representativo ao empreendimento, porém se pensarmos que esse combustível foi comprado e perdido, e principalmente os riscos ambientais e de ações cíveis por funcionários e clientes num futuro próximo, com certeza criam um novo ângulo de análise desta questão tão negligenciada, haja vista que não temos no país exemplos de ações de controle dessas emissões no foco da geração, e de forma muito débil alguma instalação de controle de COV's nas bases de distribuição que seria a vocação mais recomendada.

7. Referências

