

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DETERMINAÇÃO DO FATOR DE SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE VAPORES NAS  
OPERAÇÕES DE CARREGAMENTO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

por

Marcelo Lameira Allgayer

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Junho de 2010.

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DETERMINAÇÃO DO FATOR DE SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE VAPORES NAS  
OPERAÇÕES DE CARREGAMENTO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

por

Marcelo Lameira Allgayer

Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Energia

Orientador: Prof. Dr. Paulo Otto Beyer

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr., Mário Henrique Macagnan - UNISINOS

Prof. Dr., Pedro Barbosa Mello - PROMEC / UFRGS

Prof. Dr., Renato Cataluña Veses - UFRGS

Prof. Dr. Horácio Antonio Vielmo

Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 23 de Junho de 2010.

### ***Reverência pela Vida***

***"Só o cego intelectual, o imediatista, não se maravilha diante desta multiesplendorosa sinfonia, não se dá conta de que toda agressão a ela é uma agressão a nós mesmos, pois dela somos apenas parte. A contemplação o inimaginavelmente longo espaço de tempo que foi necessário para a elaboração da partitura e o que resta de tempo pela frente para um desdobramento ainda maior do espetáculo até que se apague o Sol só pode levar ao êxtase e à humildade. Assim, o grande Albert Schweitzer enunciou como princípio básico de Ética 'o princípio fundamental da reverência pela Vida em todas as suas formas e manifestações'! Se há um pecado grave, esse é frear a Vida em seu desdobramento, eliminar espécies irremediavelmente, arrasar paisagens, matar oceanos." (p.85, texto original da década de 1970)***

José Lutzenberger

## AGRADECIMENTOS

À minha esposa Simone, meus filhos Luísa e Theo que souberam compreender os momentos de angústia e para quem dedico este trabalho.

Aos meus familiares por todo apoio e aconselhamento.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Otto Beyer, por sua orientação, sugestões e dicas ao longo do trabalho.

Ao colega Fabiano Perin Gasparin pela amizade e pelas muitas vezes que me auxiliou na formatação do trabalho.

Ao Engenheiro Mecânico Rodrigo Machado Tavares pela disposição de contribuir com informações técnicas a respeito da Unidade de Recuperação de Vapores.

À UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e ao PROMEC (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) pela formação.

Ao secretário do PROMEC Sr. Paulo Kutter pela dedicação que concedeu em todos os momentos ao longo do curso.

Ao laboratorista do GESTE (Grupo de Estudos Térmicos e Energéticos) / LETA (Laboratório de Estudos Térmicos e Aerodinâmicos) Sr. João Batista da Rosa pela atenção dispensada e pela amizade.

A Petrobras Distribuidora S.A. TENOAS que permitiu o acesso às suas instalações.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

## RESUMO

As operações de carga e descarga de petróleo e seus derivados, nas diferentes modalidades de transporte, resultam num elevado índice de vaporização. Estes vapores são os Compostos Orgânicos Voláteis (COV). Os COV juntamente com os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) formam o *smog* fotoquímico. Para reduzir a formação do *smog* fotoquímico, os Estados Unidos e a União Européia reformularam suas legislações ambientais e estabeleceram novos limites de emissões para os COV. A partir disto iniciou-se uma série de estudos nos países desenvolvidos que permitiram, por exemplo, aos Estados Unidos através da Agência de Proteção Ambiental, entidade de estudos que trata das questões ambientais, criarem a EPA AP-42 que é um conjunto de normas que permitem estimar as emissões nas operações de carga e descarga de petróleo e seus derivados. No Brasil, por falta de uma legislação mais rigorosa, este tema é pouco conhecido, inclusive pelas muitas variáveis envolvidas tais como: origem do petróleo, processos de obtenção dos derivados, características dos produtos entre outros, se faz necessária a criação de uma metodologia estimativa de geração de COV própria. Neste trabalho, é apresentada uma metodologia para determinação do Fator de Saturação e Recuperação de gasolina C em um terminal de carregamento dotado de Unidade de Recuperação de Vapor. Além disto verifica-se que o investimento em uma unidade de recuperação de vapores é economicamente viável, além da redução das emissões de COV para a atmosfera.

## ABSTRACT

The loading and unloading of oil and its derivatives in different modes of transport, results in a high rate of vaporization. These vapors are called Volatile Organic Compounds VOCs, that with oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>) forms the photochemical smog. In order to reduce the formation of photochemical smog, the United States and the European Union restated its environmental laws and set new emission limits for VOCs. Then it was began a series of studies in developed countries, for example, in the United States by the Environmental Protection Agency, an organization of studies dealing with environmental issues. As a result was created the EPA AP-42, which is a set of rules that allow to estimate the emissions during loading and unloading of oil and its derivatives. In Brazil the lack of a strict legislation on this subject, even by many variables such as origin of oil, the procedures for obtaining derivatives, characteristics, composition, among others, is needed to create an estimation methodology itself. In this work, despite its complex and difficult composition, with more than 300 three hundred substances, we present a methodology for determining the saturation factor and recovery of gasoline C at loading terminals equipped with Vapor Recovery Unit. Furthermore it is verified that an implementation of a vapor recovery unit is a viable economic investment.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
1.1 Objetivo geral.....	4
1.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Escopo da dissertação.....	4
3. EFEITOS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE.....	5
3.1 Descrição dos principais combustíveis utilizados no Brasil.....	5
3.1.1 Gasolina.....	6
3.1.2 Óleo Diesel.....	7
3.1.3 Álcool combustível ou etanol.....	8
3.2 Danos causados pelos Compostos Orgânicos Voláteis ao meio ambiente e a saúde.....	9
3.2.1 Efeitos sobre a vegetação.....	10
3.2.2 Efeitos à saúde.....	11
4. ESTIMATIVA DE PERDAS POR VAPORIZAÇÃO DE LÍQUIDOS DE PETRÓLEO	13
4.1 Tecnologias para recuperação de Compostos Orgânicos Voláteis.....	20
4.1.1 Adsorção.....	21
4.1.2 Absorção.....	21
4.1.3 Separação por membrana.....	22
4.1.4 Condensação.....	23
4.1.5 Comparação entre as tecnologias.....	23
4.2 Metodologia para identificar qualitativamente e quantitativamente os componentes dos hidrocarbonetos.....	24
5. DESCRIÇÃO DO TERMINAL DE CARGA E DESCARGA E DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE VAPORES.....	25
5.1 O TENOAS.....	25
5.1.1 Descrição das plataformas.....	26



5.2 Descrição da URV.....	27
5.2.1 Circuito de vapores de hidrocarbonetos.....	27
5.2.1.1 Captação e transporte dos vapores.....	28
5.2.1.2 Condensação dos vapores.....	28
5.2.2 Circuito de solução alcoólica ( <i>skid</i> de condensação de vapores de hidrocarbonetos).....	29
5.2.2.1 Circuito de solução alcoólica à +1°C.....	29
5.2.2.2 Circuito de solução alcoólica à +70°C.....	29
5.2.2.3 Circuito de solução alcoólica à -35°C.....	29
5.2.3 Circuitos de refrigeração ( <i>skid</i> de refrigeração).....	30
5.2.3.1 Circuito de +1°C.....	31
5.2.3.2 Circuito de -35°C.....	31
5.2.4 Condensador evaporativo.....	31
5.2.5 Sistema de controle.....	32
5.3 Metodologia aplicada para dimensionamento da URV.....	32
5.4 Sobre os caminhões tanque.....	33
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
6.1 Metodologia aplicada para cálculo do Fator de Saturação e Recuperação	35
6.2 Resultados obtidos.....	40
6.2.1 Caso 1.....	40
6.2.2 Caso 2.....	41
6.2.3 Caso 3.....	42
6.2.4 Caso 4.....	44
6.3 Análise dos resultados.....	45
6.4 Cálculo de massa recuperada por cadeia de hidrocarbonetos.....	49
6.5 Cálculo de viabilidade econômica.....	52
6.6 Análise de erros.....	53
6.6.1 Fonte de erro.....	53
6.6.2 Análise de erros experimentais.....	54
6.6.3 Equações envolvidas no cálculo da incerteza para laboratórios industriais.....	56

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	57
8. REFERÊNCIAS.....	59
9. APENDICE (resumo de recuperação 2007 – 2008).....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
$F_R$	Fator de recuperação.....	[-]
$F_S$	Fator de saturação.....	[-]
$F_{SR}$	Fator de saturação e recuperação.....	[-]
$LL$	Perda de líquido.....	[kg/m <sup>3</sup> ]
$K$	Custo manutenção preventiva.....	[R\$]
$m$	Massa de líquido carregado.....	[kg]
$m_E$	Massa de fluido evaporado.....	[kg]
$ml$	Massa de fluido no estado líquido por metro cúbico carregado.....	[kg/m <sup>3</sup> ]
$m_R$	Massa de fluido recuperado.....	[kg]
$m_{Rec}$	Massa de fluido recuperado por metro cúbico carregado.....	[kg/m <sup>3</sup> ]
$mv$	Massa de fluido no estado vapor por metro cúbico carregado.....	[kg/m <sup>3</sup> ]
$M$	Massa molar do líquido carregado.....	[kg/kmol]
$M_v$	Massa molar do líquido carregado.....	[g/g-mol]
$n$	Número de mols.....	[-]
$O$	Custo do operador do equipamento.....	[R\$]
$P$	Pressão de vapor de líquido carregado.....	[kPa]
$P_{atm}$	Pressão atmosférica.....	[kPa]
$P_l$	Pressão de saturação no estado líquido.....	[kPa]
$P_{liq}$	Pressão de vapor de líquido carregado.....	[kPa]
$P_{sCi}$	Pressão de saturação da cadeia de hidrocarboneto.....	[kPa]
$P_{sEtanol}$	Pressão de saturação do etanol.....	[kPa]
$P_t$	Pressão de saturação total dos vapores de hidrocarbonetos.....	[kPa]
$P_v$	Pressão de saturação no estado vapor.....	[kPa]
$R$	Constante universal dos gases.....	[J/kmol.K]
$S$	Fator de saturação.....	[-]
$T$	Temperatura.....	[K]
$T_{amb}$	Temperatura ambiente.....	[K]
$T_{gas}$	Temperatura da gasolina carregada.....	[K]
$T_l$	Temperatura de saturação no estado líquido.....	[K]
$T_{liq}$	Temperatura do produto granel líquido carregado.....	[K]
$T_v$	Temperatura de saturação no estado vapor.....	[K]

V	Volume de líquido carregado.....	[m <sup>3</sup> ]
W	Consumo médio de energia elétrica.....	[R\$]
X	Valor do equipamento completo.....	[R\$]
Y	Média mensal de litros de vapores recuperados.....	[R\$]
Z	Valor reembolsado pelos vapores recuperados.....	[R\$]

Caracteres

gregos

$\eta g$	Eficiência global de recuperação e controle.....	[-]
$\eta$	Eficiência da URV.....	[-]
$\chi$	Concentração.....	[%]

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Classificação dos hidrocarbonetos.....	3
Figura 3.1 -	Desenho esquemático de uma coluna de destilação.....	5
Figura 3.2 -	Gráfico de produção anual de derivados ano 2008.....	6
Figura 4.1 -	Etapas de produção de petróleo, refino, distribuição e sistemas. (Adaptado de EPA, 2008a).....	14
Figura 4.2 -	Carregamento com tubo não submerso tipo <i>Splash</i> (Adaptado de EPA, 2008a)	15
Figura 4.3 -	Carregamento com tubo submerso tipo <i>Top</i> (Adaptado de EPA, 2008a).....	15
Figura 4.4 -	Carregamento por baixo tipo <i>Botton</i> (Adaptado de EPA, 2008a).....	16
Figura 4.5 -	Caminhão tanque com sistema de equilíbrio de vapor (Adaptado de EPA, 2008a).....	19
Figura 4.6 -	Terminal de carga e descarga com Unidade de Recuperação de Vapor (Adaptado de EPA, 2008a).....	20
Figura 5.1 -	Representação esquemática do TENOAS.....	25
Figura 5.2 -	Ilha de carregamento através do método <i>botton</i> .....	27
Figura 5.3 -	<i>Skid</i> de condensação de vapores de hidrocarbonetos.....	30
Figura 5.4 -	<i>Skid</i> de refrigeração.....	32
Figura 5.5 -	Comportamento dos hidrocarbonetos e etanol, segundo [Perry's Chemical Engineering Handbook].....	33
Figura 5.6 -	Caminhão tanque com seus acessórios.....	34
Figura 6.1 -	Representação gráfica do $F_{SR}$ para o caso 1.....	41
Figura 6.2 -	Representação gráfica do $F_{SR}$ para o caso 2.....	42
Figura 6.3 -	Representação gráfica do $F_{SR}$ para o caso 3.....	43
Figura 6.4 -	Representação gráfica do $F_{SR}$ para o caso 4.....	44
Figura 6.5 -	Representação gráfica da análise de resultados.....	46
Figura 6.6 -	Representação gráfica do $F_{SR}$ .....	47
Figura 6.7 -	Representação gráfica da análise de resultados.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 –	Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados como poluentes de prioridade ambiental pela EPA.....	12
Tabela 4.1 –	Fator de saturação, (Adaptado de EPA, 2008a).....	17
Tabela 4.2 –	Pressão de vaporização, (Adaptado de EPA, 2008a).....	18
Tabela 6.1 –	Especificações para comercialização de gasolinas.....	36
Tabela 6.2 –	Pressão (kPa) das misturas de gasolina e etanol.....	38
Tabela 6.3 –	Fator de Saturação e Recuperação $F_{SR}$ caso 1.....	40
Tabela 6.4 –	Fator de Saturação e Recuperação $F_{SR}$ caso 2.....	42
Tabela 6.5 –	Fator de Saturação e Recuperação $F_{SR}$ caso 3.....	43
Tabela 6.6–	Fator de Saturação e Recuperação $F_{SR}$ caso 4.....	44
Tabela 6.7–	Análise dos Resultados.....	46
Tabela 6.8–	Análise dos Resultados.....	48
Tabela 6.9–	Pressão de Saturação de Líquidos, adaptado (Perry’s Chem. Eng. Handbook)	49
Tabela 6.10–	Massa Recuperada por $m^3$ .....	51
Tabela 6.11–	Representação de cenário de investimento.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

As revoluções industriais promoveram alterações significativas no modo de produção e consumo da sociedade. A geração e distribuição de energia se tornou essencial nos dias atuais, pois o trabalho realizado pelas máquinas só é possível através da energia. O processo industrial intensificou a dependência da utilização de combustíveis, em especial os de origem fóssil.

Os combustíveis fósseis são substâncias de origem mineral formadas pelos compostos de carbono. São originados pela decomposição de materiais orgânicos, porém este processo dura milhões de anos, sendo então recursos naturais não renováveis. Existem três grandes grupos de combustíveis fósseis: o carvão, o petróleo e o gás natural.

Aproximadamente 87% de todo combustível consumido no mundo é de origem fóssil; os mais utilizados são os derivados de petróleo, como a gasolina, o óleo diesel e querosene de aviação.

O transporte e a comercialização dos derivados de petróleo envolvem muitas operações distintas. Cada uma representa um grande potencial de perdas por evaporação. Rudd e Hill (2001) determinaram que o percentual de saturação de vapores no interior de um reservatório é tanto maior quanto maior for o percentual de carregamento. Estes vapores são os hidrocarbonetos, compostos binários de carbono e hidrogênio.

Os hidrocarbonetos são classificados de acordo com a sua cadeia carbônica, como está esquematizado na figura 1.1. Na maioria das vezes, os hidrocarbonetos são tratados como compostos orgânicos voláteis (COV) que são uma categoria de contaminantes com características bastante diferenciadas dos demais poluentes atmosféricos. Por definição, um COV é uma substância cuja pressão de vapor a 20°C é inferior à pressão atmosférica normal ( $1,013 \times 10^5$  Pa) e maior do que 130 Pa [Hester, R. E.; Harrison, R., 1995]. O termo COV é, por vezes, estendido aos compostos semi-voláteis e engloba não só os compostos de carbono-hidrogênio, mas também os que contêm outros átomos, como o oxigênio, azoto, enxofre, cloro, etc. O principal risco ambiental das emissões de COV é a formação do *smog* fotoquímico causado pela reação dos hidrocarbonetos voláteis (COV) com o óxidos de nitrogênio (NOx), catalisada pela radiação solar.

O *smog* fotoquímico é uma névoa densa altamente oxidante de coloração marrom avermelhada, composta principalmente pelo ozônio e o nitrato de peroxiacetila (NPA) observada em grandes cidades como São Paulo, Tóquio e Los Angeles. A preocupação em torno das emissões atmosféricas está cada vez mais em pauta no planejamento das metas ambientais das indústrias petroquímicas e refinarias, principalmente nos Estados Unidos e na Comunidade Europeia. Com o objetivo de prevenir a formação do *smog* fotoquímico, os Estados Unidos e a



União Europeia promoveram atualizações em suas legislações ambientais incluindo limites de emissões de COV.

O limite fixado pela União Europeia foi de 35 g de COV/m<sup>3</sup> de gasolina transferida em operações de carga e descarga. Já a Alemanha adotou um limite mais rigoroso que a União Europeia fixando o valor em 0,15 g de COV/m<sup>3</sup>. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) estabeleceu o limite de 10 g de COV/ m<sup>3</sup> de gasolina transferida [Pezolt et al,1997]. Os COV (excetuando o metano) são encontrados na troposfera em concentrações variando desde partes por bilhão (ppbv) até partes por trilhão (pptv). Estes compostos são introduzidos na atmosfera pela evaporação e pelos processos de combustão dos combustíveis fósseis, emissões da vegetação tanto nos continentes como nos oceanos, queima de biomassa e processos geoquímicos. Na atmosfera urbana as concentrações de hidrocarbonetos atingem em média valores superiores aos encontrados no ambiente rural, devido à acumulação e intensidade de emissões. Nas cidades, as fontes mais importantes de hidrocarbonetos voláteis incluem a utilização de solventes, processos industriais como a petroquímica e principalmente os transportes automotores. Dois tipos de hidrocarbonetos são particularmente importantes no ambiente urbano: as olefinas, pela reatividade química e contribuição para formação de produtos oxidantes, e os hidrocarbonetos aromáticos, pelos efeitos negativos que exercem na saúde das pessoas e animais.

Existem equipamentos que visam minimizar as emissões de COV: são as Unidades de Recuperação de Vapores. Hunter e Oyama (2000) fizeram estudo comparando as tecnologias de recuperação de vapores de hidrocarbonetos disponíveis abordando vantagens e desvantagens de cada uma, concluindo que não existe uma tecnologia perfeitamente apropriada. Sua escolha é uma questão de estratégia em função das condições de uso e dos recursos disponíveis.

No Brasil, as leis ambientais ainda são incipientes no que tange ao controle dessas emissões, entretanto esse deve ser o próximo passo na arregimentação de uma legislação ambiental mais eficiente e abrangente. As emissões de hidrocarbonetos voláteis, que ocorrem principalmente nas etapas de carregamento e comercialização, se devem a movimentação de grandes volumes de derivados leves e voláteis (por exemplo, gasolina e álcool etílico) e pela contínua liberação proporcionada pelos respiros (*vents*) dos reservatórios dos postos de serviços. Pouco se tem pesquisado a respeito das emissões de COV. Estudo de caráter exploratório realizado por Souza (2004) na base de carregamento da refinaria de Mataripe no estado da Bahia, estimou um fator de emissão de 200 g de COV/m<sup>3</sup> de gasolina C carregada pelo bocal superior do caminhão tanque. Esse número justifica a implantação de um sistema de minimização da

geração e recuperação desses vapores pelas empresas do setor de distribuição e comercialização de derivados do petróleo.

Este trabalho tem o objetivo de ampliar o conhecimento científico e tecnológico da utilização do processo de condensação por resfriamento na recuperação de vapores de hidrocarbonetos e de preencher uma lacuna no desenvolvimento de tecnologias ambientais que agregam valor à cadeia produtiva do petróleo.

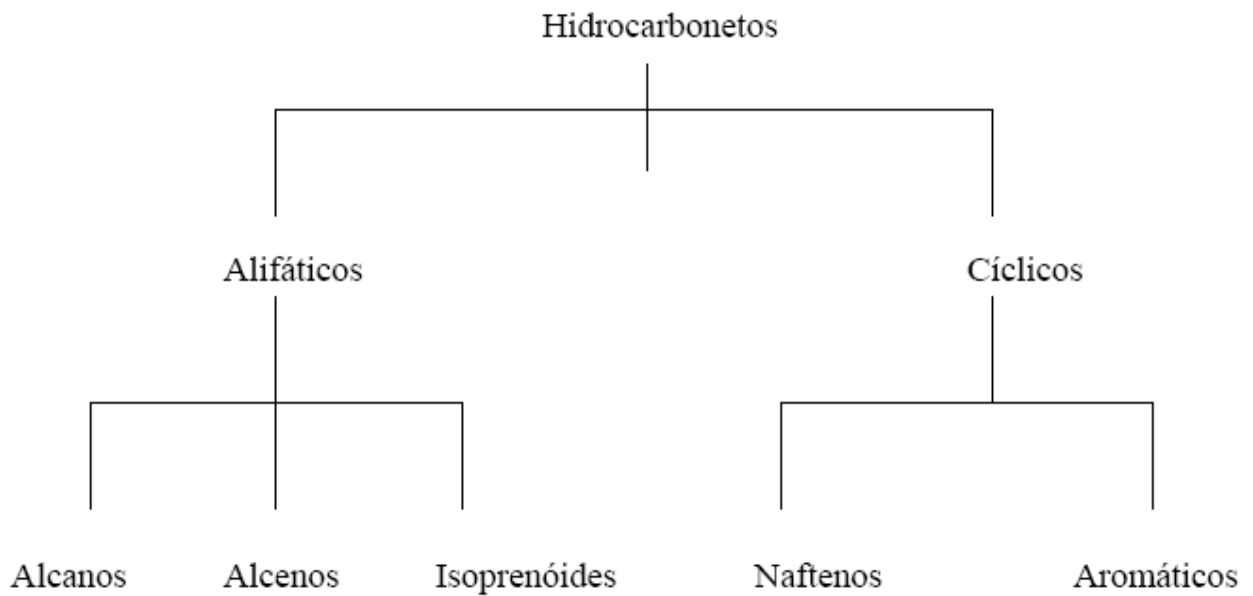


Figura 1.1 - Classificação dos Hidrocarbonetos

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral:**

Fazer uma análise da operação da unidade de recuperação de vapores (URV) instalada no TENOAS, terminal de carregamento rodo ferroviário da PETROBRAS Distribuidora situado no município de Canoas estado do Rio Grande do Sul.

### **2.2 Objetivos Específicos:**

Verificar a influência da pressão e temperatura na estimativa do fator de saturação e recuperação que permitirá calcular a massa recuperada.

Verificar o tempo de amortização do investimento efetuado URV.

### **2.3 Escopo do Trabalho**

O capítulo 3 apresenta uma breve descrição sobre os derivados de petróleo mais produzidos no Brasil e os efeitos dos COV ao meio ambiente e à saúde.

O capítulo 4 apresenta a estimativa de perdas por vaporização. Além disto, uma breve descrição das tecnologias mais utilizadas na recuperação destes vapores e a comparação entre elas.

O capítulo 5 apresenta de maneira detalhada as características específicas tanto do TENOAS como da URV.

O capítulo 6 é destinado à metodologia. Será realizado além do estudo de caso, onde serão abordados os dados coletados em campo e suas análises, o cálculo de viabilidade econômica.

O capítulo 7 é destinado às conclusões e sugestões deste estudo.

### 3 EFEITOS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE

Este capítulo apresenta o processo de obtenção, a descrição e as características dos compostos orgânicos voláteis, bem como os efeitos dos vapores emitidos pela gasolina ao meio ambiente e à saúde humana. A seguir, é feita uma descrição da mistura que compõe a gasolina, teor de etanol e as respectivas técnicas de análises que podem ser feitas no sentido de identificar seus componentes.

#### 3.1 Descrição dos Principais Combustíveis Utilizados no Brasil

Os derivados de petróleo são obtidos através de um processo chamado destilação fracionada. Este é o meio utilizado para separar os vários componentes do petróleo bruto que têm tamanhos, pesos e temperaturas de ebulição diferentes. Por isto, podem ser facilmente separados por este processo.

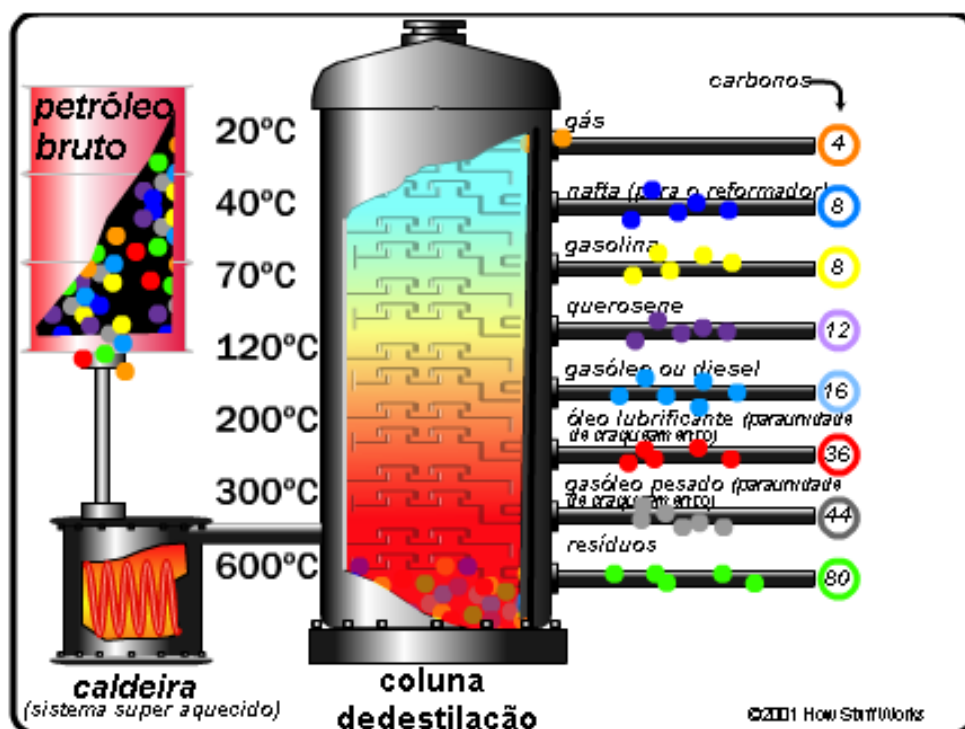


Figura 3.1 - Desenho esquemático de uma coluna de destilação

[Fonte: howstuffworks, 2009]

A PETROBRAS publica anualmente no seu site um gráfico com a participação dos principais derivados de petróleo na sua produção. Só a REFAP, Refinaria Alberto Pasqualini,

situada em Canoas RS, tem capacidade de refino de 189 mil barris por dia. No ano de 2008 o desempenho destes derivados teve o seguinte resultado apresentado na figura 3.2:

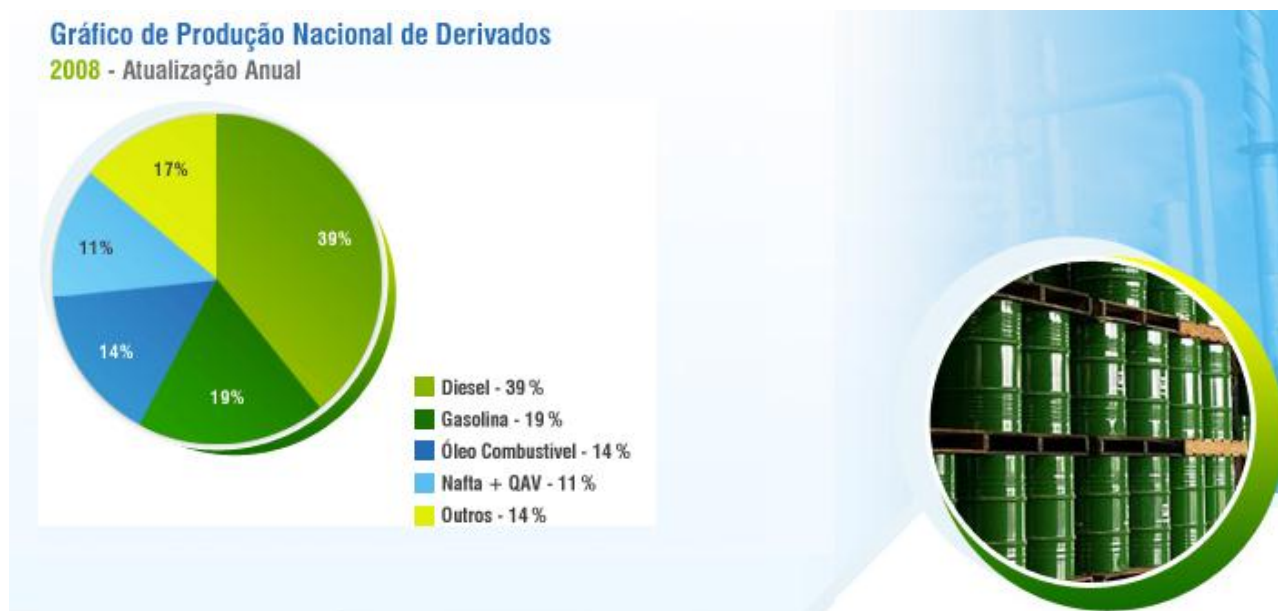


Figura 3.2 - Gráfico de produção nacional de derivados [Fonte: PETROBRAS, 2009]

### 3.1.1 Gasolina

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e, em menor quantidade, de produtos oxigenados e sulfurados. Estes hidrocarbonetos apresentam estruturas variadas em diferentes proporções, compostos geralmente variando entre quatro e treze átomos de carbono na molécula e pontos de ebulição entre 30 e 225 °C.

Tratando-se de uma mistura de hidrocarbonetos, a composição final da gasolina dependerá da natureza do petróleo usado no refinamento, do processo petroquímico utilizado para sua obtenção e das diferentes correntes petroquímicas usadas na sua elaboração. Estas diferentes características, propriedades, composições e proporções dos hidrocarbonetos presentes exercerão influência nas características físico-químicas que determinam a qualidade da gasolina.

As características da gasolina brasileira são especificadas pela Portaria nº. 309/2001 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e o teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), também chamado de etanol, a ser adicionado às suas composições deverá estar em conformidade com a especificação estabelecida pela Portaria nº. 266/2002 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que dispõe da adição do teor de  $25 \pm 1\%$  de AEAC. A gasolina vem sendo alvo de adulterações com álcool etílico, hidrocarbonetos parafínicos e

aromáticos. A adulteração com solventes parafínicos, em especial, não é detectada facilmente, pois estes compostos estão na mesma faixa de destilação da gasolina [Azevedo et al., 2005].

A análise dos vários componentes presentes na gasolina pode ser realizada através do uso de cromatografia, infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas ou ainda por modelagem termodinâmica. As técnicas espectroscópicas, utilizadas por [Lob et al, 1998] e Meusinger (1999), são bastante úteis para identificação e quantificação de compostos específicos presentes na gasolina tais como oxigenados, naftênicos e aromáticos.

### 3.1.2 Óleo Diesel

Combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, o óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio e selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico.

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Em função dos tipos de aplicações, o óleo diesel apresenta características e cuidados diferenciados.

A partir do refino do petróleo obtém-se, pelo processo inicial de destilação atmosférica, entre outras, as frações denominadas de óleo diesel leve e pesado, básicas para a produção de óleo diesel. A elas podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo resultando no produto conhecido como óleo diesel. A incorporação destas frações e de outras obtidas por outros processos de refino, dependerá da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor.

O atual modelo energético brasileiro é apoiado entre outros pontos, no transporte de cargas em motores diesel, por via rodoviária, em detrimento do transporte ferroviário, fluvial ou cabotagem. Isso faz com que o óleo diesel seja o derivado propulsor do refino em nosso país, correspondendo a 39% do volume do barril de petróleo. Nos demais países do mundo, esta demanda em geral situa-se entre 15 e 25% do volume do barril de petróleo, sendo a gasolina o produto que comanda o refino, situação mais fácil de atender em função das características dos petróleos e dos esquemas de refino disponíveis mundialmente.

Para atender o suprimento do mercado nacional de derivados, com qualidade requerida e com custos competitivos, a PETROBRAS Distribuidora opera suas refinarias priorizando a produção de diesel.

De forma a garantir a qualidade de seus produtos, bem como desenvolver melhorias, a PETROBRAS Distribuidora tem continuamente adequado o seu parque de refino destacando-se a implantação das unidades de hidrotreatmento de diesel, processo que permite aumentar a produção de diesel a partir do refino de diferentes tipos de petróleo, reduzindo o seu teor de enxofre.

### 3.1.3 Álcool Combustível ou Etanol

O álcool combustível ou etanol, foi uma solução brasileira como alternativa ao petróleo. O Proálcool, projeto criado pelo governo como incentivo à produção deste combustível, gerou incentivos fiscais que reduziram impostos para a compra de veículos movidos a álcool. Estavam lançadas as raízes de uma capacidade instalada de produção anual de 16 bilhões de litros de álcool, o equivalente a 84 milhões de barris de petróleo/ano. No ano de 2008 o Brasil produziu 26,6 bilhões de litros cerca de 60% em São Paulo, Companhia Nacional de Abastecimento [CONAB, 2009].

O álcool combustível inclui-se como uma fonte de energia renovável a partir da biomassa. Obtido a partir da cana de açúcar, ajuda na redução do gás carbônico da atmosfera, através da fotossíntese nos canaviais bem como no aumento da umidade do ar e a retenção das águas da chuva na fase de plantio/cultivo. É um produto renovável e limpo que contribui para a redução do efeito estufa e diminui substancialmente a poluição do ar, minimizando os seus impactos na saúde pública. No Brasil, o uso intenso do álcool restringe a emissão de poluentes da crescente frota de veículos, principalmente de monóxido de carbono, óxidos de enxofre, compostos orgânicos tóxicos como o benzeno e compostos de chumbo.

Apesar de ser lembrado como resposta do Brasil às crises do petróleo, o álcool anidro era usado desde os anos 30 como aditivo na gasolina brasileira. Seguindo recomendações específicas, pode ser misturado ao diesel e à gasolina, como também pode ser utilizado sem aditivos, sem que com isso o motor sofra danos.

Aproximadamente 23% da frota de veículos nacional é do tipo bicombustível podendo ser movida a álcool hidratado ou gasolina em qualquer proporção, consumindo 16,6 bilhões de litros ao ano. Usa-se álcool anidro (produção de 10 bilhões de litros/ano), na proporção de 25%, como aditivo para a gasolina. Nos últimos 22 anos registrou-se economia de

1,8 bilhão de dólares por ano, com a substituição da gasolina pelo álcool, o equivalente a 200 mil barris de gasolina.

### 3.2 Danos Causados Pelos Compostos Orgânicos Voláteis ao Meio Ambiente e à Saúde

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. Em virtude da grande variedade de substâncias, os poluentes foram classificados em duas categorias:

- Poluentes primários – aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão, como, por exemplo, dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e monóxido de carbono (CO) ;
- Poluentes secundários – aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera, como, por exemplo, o ozônio que é formado pela reação fotoquímica entre hidrocarbonetos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que por sua vez determina o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, que podem ser o homem, os animais, as plantas e os materiais (CETESB, 2003). Existem inúmeros estudos que relacionam enfermidades humanas com a exposição a poluentes. As características toxicológicas dos poluentes mais conhecidos e estudados são estabelecidas através de estudos de causa e efeito e conceituação de critérios de dose permissível. Os efeitos toxicológicos dos poluentes menos estudados são estabelecidos a partir de estudos com a antecipação de efeitos obtidos de exposição ocupacional a estes agentes.

Diversos hidrocarbonetos presentes na gasolina apresentam propriedades tóxicas, como por exemplo, o benzeno, e outros compostos secundários produzidos a partir de compostos orgânicos voláteis, como o ozônio. O ozônio é um poluente secundário e um dos mais presentes na névoa fotoquímica observada em grandes cidades como São Paulo, Tóquio e Los Angeles. Para sua formação há necessidade de dois grupos de precursores: os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e compostos orgânicos voláteis (COV). A radiação solar é requerida como reagente para iniciar e manter o ciclo fotoquímico de produção de ozônio. De acordo com Dieter Klockow, pode-se dizer, genericamente, que a formação de ozônio é favorecida pelos sistemas climáticos de alta pressão com deslocamento lento, criando pronunciadas inversões, forte insolação e razões COV / NO<sub>x</sub> suficientemente altas [IEA, 2003].

Nas áreas urbanas, é comum a formação de *smog* fotoquímico, que contém diversos poluentes, destacando-se o ozônio e o nitrato de peroxiacetila (NPA). Essa forma de poluição ocorre com maior frequência nos meses de verão, devido a maior incidência de luz solar. A



presença do ozônio na estratosfera protege a superfície da Terra da exposição de radiação ultravioleta. Entretanto, no nível do solo, o ozônio representa um sério problema, pois é um poluente muito prejudicial para os seres vivos [Manual Global de Ecologia, 2002].

### 3.2.1 Efeitos Sobre a Vegetação

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 em seu funcionamento. Segundo Lima (2008), nos métodos da bioindicação, o comportamento do organismo frente a um agente estressor é utilizado na avaliação da qualidade do local onde esse organismo ocorre. O reconhecimento da reação do indicador ocorre somente após o aparecimento de certos danos visíveis, como clorose e necrose. Alterações morfológicas em plantas superiores são sintomas usados na bioindicação, devido à facilidade de identificação e avaliação das alterações. Diferentes indicadores morfológicos para diferentes fatores de estresse já foram testados, possibilitando a realização de indicações de curto ou longo prazo, com concentrações baixas ou elevadas de poluentes. Na Califórnia, em 1955, foi desenvolvido um programa que avaliou danos causados por *smog* fotoquímico em pomares, árvores frutíferas e ervas daninhas.

Lima (2008) também descreve as seguintes alterações morfológicas vegetais, provocadas pelo ozônio formado em reações fotoquímicas e utilizadas na bioindicação:

- Clorose – a descoloração de folhas é considerada como reação não específica a diferentes estressores; a coloração prateada nas folhas é facilmente atribuída à presença de ozônio.
- Necrose – a avaliação quantitativa da necrose é feita estimando-se o percentual da área foliar atingida. Às vezes a necrose é bem específica a um determinado poluente.
- Queda foliar – geralmente ocorre após a ocorrência de clorose e necrose.

As pesquisas na área de bioindicadores são recentes e ainda são poucos os estudos sobre o efeito dos compostos orgânicos voláteis gerados no carregamento de combustíveis sobre vegetais. A respeito dos efeitos do ozônio, existem pesquisas sobre sua ação nos vegetais que determinaram que hidroperóxidos são produzidos na superfície das folhas a ele expostas, através da sua reação com os lipídios presentes nas folhas. Os danos causados pelos hidroperóxidos são mais severos que aqueles resultantes da reação direta do ozônio [Hunter et al., 2000b].

As concentrações médias de ozônio nas cidades industrializadas da Europa e da América do Norte são três vezes maiores que a concentração mínima para causar danos às

plantações. O ozônio ameaça a vegetação, danificando os tecidos das plantas, inibindo a fotossíntese e aumentando a susceptibilidade a doenças [Manual Global de ecologia, 2002].

### 3.2.2 Efeitos à Saúde

A gasolina é um produto altamente volátil e pode produzir quantidades significativas de vapor à temperatura ambiente. O vapor da gasolina é mais pesado que o ar e a altas concentrações pode se acumular em espaços confinados, provocando prejuízos tanto à saúde quanto à segurança.

Quando a exposição aos vapores é baixa, de curta duração e não freqüente, há baixa probabilidade de efeitos adversos à saúde causados por hidrocarbonetos. Em situações de acidentes ou derrames, em que a exposição aos vapores de gasolina é potencialmente mais alta, deve ser dada maior atenção aos efeitos tóxicos potenciais dos hidrocarbonetos em geral e de componentes específicos. Diversos hidrocarbonetos, como por exemplo, o benzeno, são cancerígenos e mutagênicos, não havendo uma concentração ambiental totalmente segura. A exposição a concentrações de vapores de gasolina na faixa de 500 a 1000 ppm pode causar irritação nas mucosas do trato respiratório e, se continuado, causará efeito narcótico com sintomas como dor de cabeça, mal-estar, náusea e confusão mental, com eventual perda de consciência. Esses efeitos no sistema nervoso central podem ocorrer rapidamente, com súbita perda de consciência mesmo após breve exposição a concentrações muito altas. Irregularidades cardíacas também já foram relatadas após exposição a altas concentrações de vapor [CONCAWE, 1992].

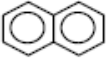
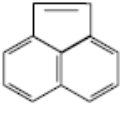
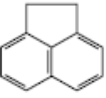
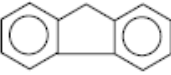
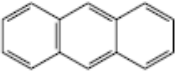
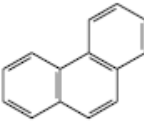
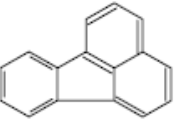
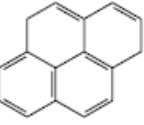
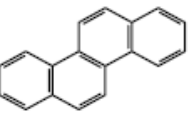
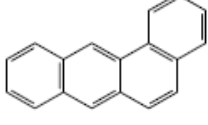
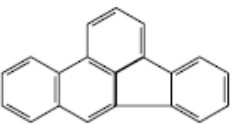
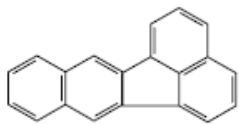
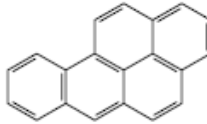
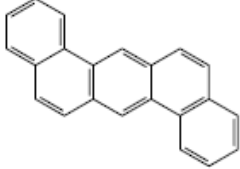
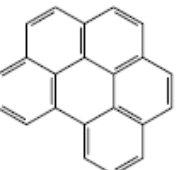
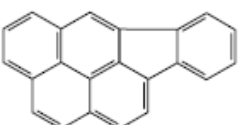
Em um estudo conduzido pelo CONCAWE (Conservation Clean Air and Water in Europe) para determinar os efeitos tóxicos dos vapores da gasolina sobre o aparelho reprodutor, não foram observados efeitos adversos sobre ratos, os quais foram submetidos a concentrações máximas de 20.000 mg/m<sup>3</sup> da fração volátil da gasolina [CONCAWE, 2000b].

Com relação ao ozônio formado em reações fotoquímicas com as substâncias presentes nos vapores de gasolina, os efeitos biológicos observados na faixa de concentração de 0,1 a 1 ppm de ozônio são dor de cabeça, garganta seca e danos nas mucosas. Concentrações de 1 a 100 ppm, por sua vez, podem causar sintomas de asma, incluindo cansaço e falta de apetite. Concentrações superiores a 100 ppm podem provocar irritações na garganta, hemorragias, edema pulmonar e até mesmo a morte [Hunter et al., 2000b].

Os hidrocarbonetos que possuem dois ou mais anéis são denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Estes hidrocarbonetos são considerados os mais tóxicos componentes do petróleo e estão associados a efeitos carcinogênicos. Um elenco destes

compostos está na tabela 3.1. Muitos dos HPA de baixo peso molecular são solúveis em água, aumentando o risco de contaminação inclusive dos rios e mananciais.

Tabela 3.1 - Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados como poluentes de prioridade ambiental pela EPA [Sims et al., 1988]

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo(a)antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo(b)fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo(k)fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
benzo(a)pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo(a,h)antraceno		carcinogênico e mutagênico
benzo(g,h,i)perileno		carcinogênico	Indeno		carcinogênico

## 4 ESTIMATIVA DE PERDAS POR VAPORIZAÇÃO DE LÍQUIDOS DE PETRÓLEO

Segundo a Environmental Protection Agency – [EPA, 2008a], o transporte e a comercialização de líquidos derivados de petróleo envolvem muitas operações distintas, em que cada uma delas representa uma fonte potencial de perda por evaporação. O petróleo bruto é transportado a partir da produção para operações de refino por navios, trens, caminhões e oleodutos. Os produtos derivados de petróleo são encaminhados para o mercado de combustível e terminais da indústria petroquímica por estes mesmos modais.

Desde o carregamento nos terminais de combustíveis (ilhas de carregamento), até o local onde serão entregues pelos caminhões tanque nas estações de serviços (postos de combustíveis) para comercialização, os produtos derivados de petróleo começam a evaporar e suas perdas podem ser contabilizadas. O destino final para a gasolina é normalmente o tanque de um veículo motorizado a gasolina. Existem métodos similares para controlar as perdas para a distribuição de óleos combustíveis e outros produtos derivados de petróleo. Uma descrição geral destas atividades é representada na Figura 4.1.

As emissões por evaporação no transporte e comercialização de derivados de petróleo podem ser consideradas, conforme os equipamentos de armazenagem e modo de transporte utilizado, em cinco categorias:

1. Transporte de derivados de petróleo: perdas no carregamento, transporte, descarregamento
2. Postos de combustíveis: perdas por evaporação, derramamento, vazamento
3. Tanques de veículos automotores: perdas no reabastecimento
4. Grandes reservatórios: perdas por evaporação e perdas permanentes de armazenamento.
5. Vagões tanque, caminhões tanque, e navios petroleiros

As emissões provenientes dessas fontes são perdas na carga e descarga, prejuízos por derramamento e perdas no transporte. As perdas no transporte são a principal fonte de emissões por evaporação em vagões ferroviários, caminhões tanque e nas operações com navios petroleiros. Estas perdas ocorrem por vapores orgânicos contidos em tanques de carga vazios que são deslocados para a atmosfera pelo líquido a ser carregado no tanque. Estes vapores são compostos por:

- vapores formados no tanque vazio por evaporação do produto residual de cargas anteriores,
- vapores transferidos ao tanque pelo sistema de equilíbrio de vapor pelo produto que está sendo descarregado, e
- vapores gerados no reservatório pelo novo produto que está sendo carregado.

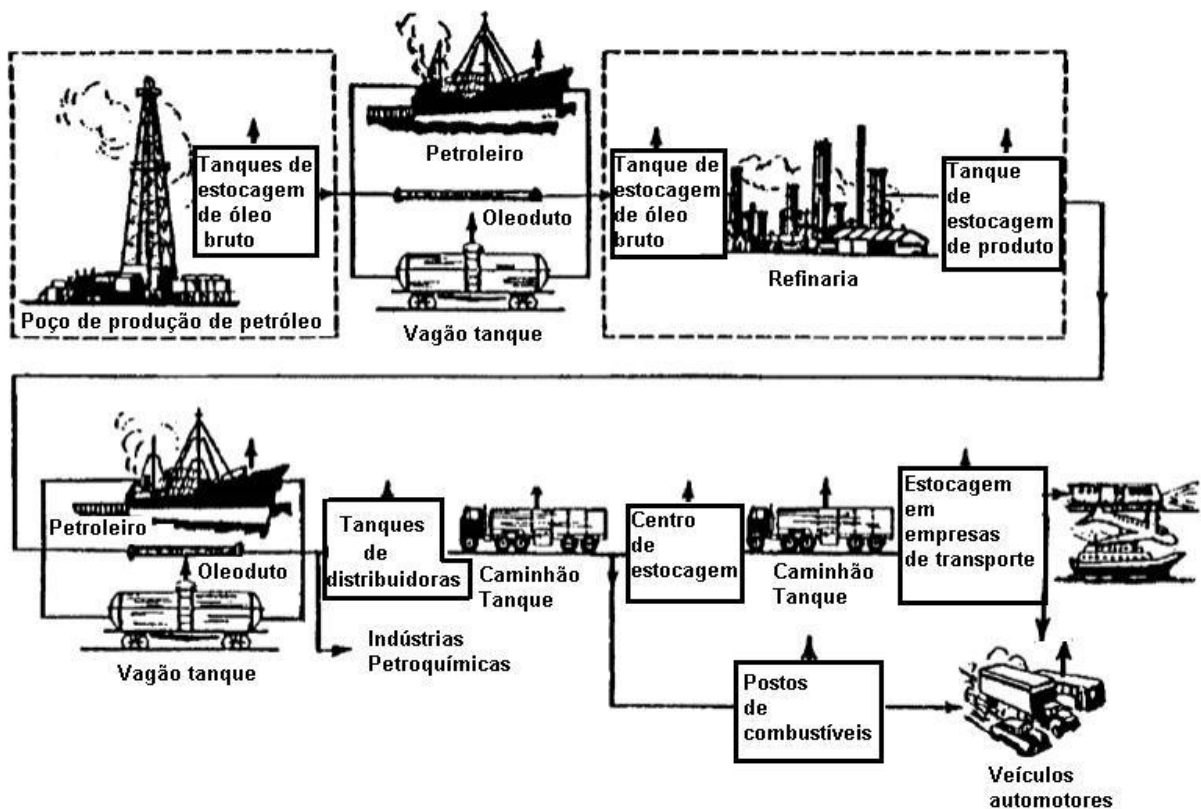


Figura 4.1 - Etapas de produção de petróleo, refino, distribuição e sistemas.

Pontos de emissões orgânicas são indicados por setas verticais. [Adaptado de EPA, 2008a]

A quantidade de perdas por evaporação nas operações de carregamento é, portanto, uma função dos seguintes parâmetros:

- Características físicas e químicas da carga anterior;
- Método de descarga da carga anterior (se havia sistema de balanço de vapor);
- Procedimentos de preparação para o tanque vazio ao chegar num terminal de carga;
- Método de carregar a nova carga, e
- Características físicas e químicas da nova carga.

Os principais métodos de carregamento para transporte são do tipo *Splash*, *Top* e *Botton*.

No método de carregamento tipo *Splash*, ilustrado na figura 4.2, o tubo para carregamento é introduzido apenas parcialmente no tanque de carga. Esta técnica produz significativa turbulência decorrente do contato entre líquido/tanque, resultando em elevados

níveis de geração de vapor e conseqüentemente de perdas. Se a turbulência for grande o suficiente, gotículas de líquido serão arrastadas pelo sistema de exaustão de vapores.

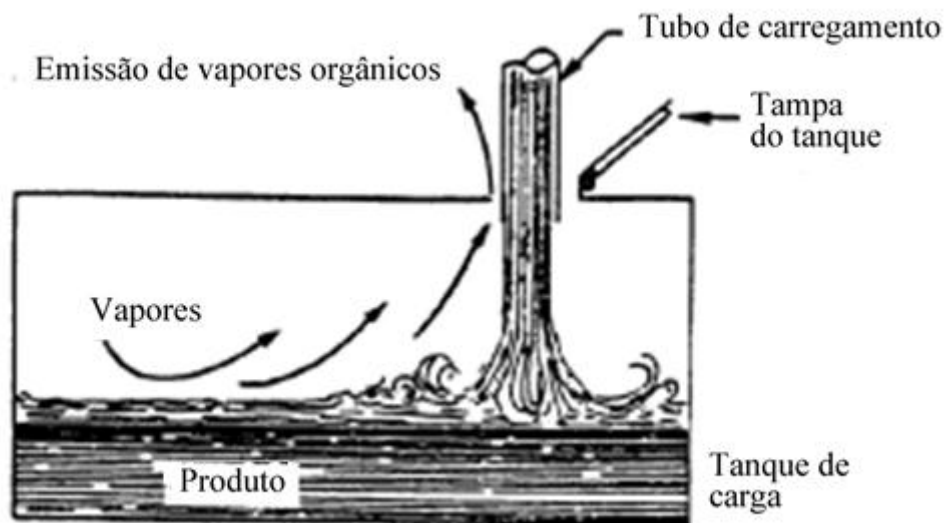


Figura 4.2 - Carregamento com tubo não submerso tipo *Splash*, [Adaptado de EPA, 2008a]

O segundo método é o carregamento com tubo submerso tipo *Top*, ilustrado na figura 4.3. Neste método, o tubo se estende até quase o fundo do tanque de carga o que diminui sensivelmente a turbulência e as emissões.

Este método ainda é utilizado no TENOAS mas gradativamente está sendo substituído pelo do tipo *Botton*, principalmente nos locais de carregamento de gasolina.

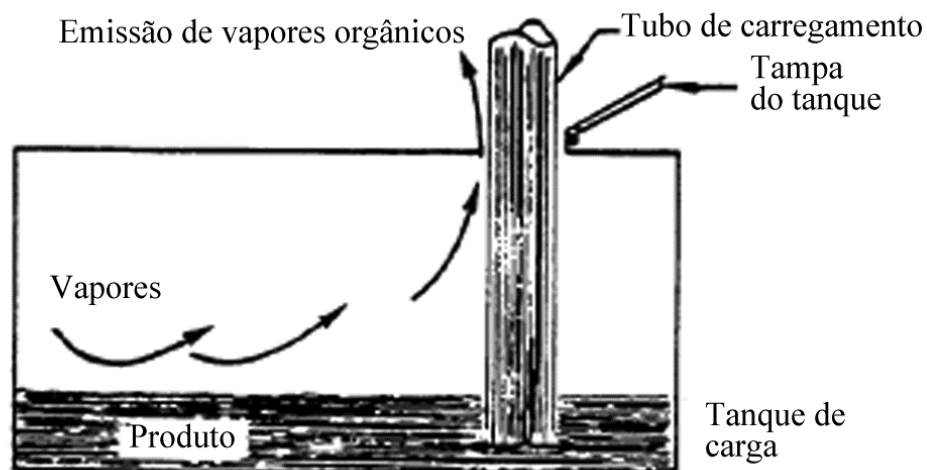


Figura 4.3 - Carregamento com tubo submerso tipo *Top*, [Adaptado de EPA, 2008a]

No método de carregamento tipo *Botton*, ilustrado na figura 4.4, o tubo é fixado na parte inferior do tanque. Sendo a seção do tubo de carregamento inferior a do sistema de recuperação do próprio tanque de carga, resulta que quase não há turbulência.

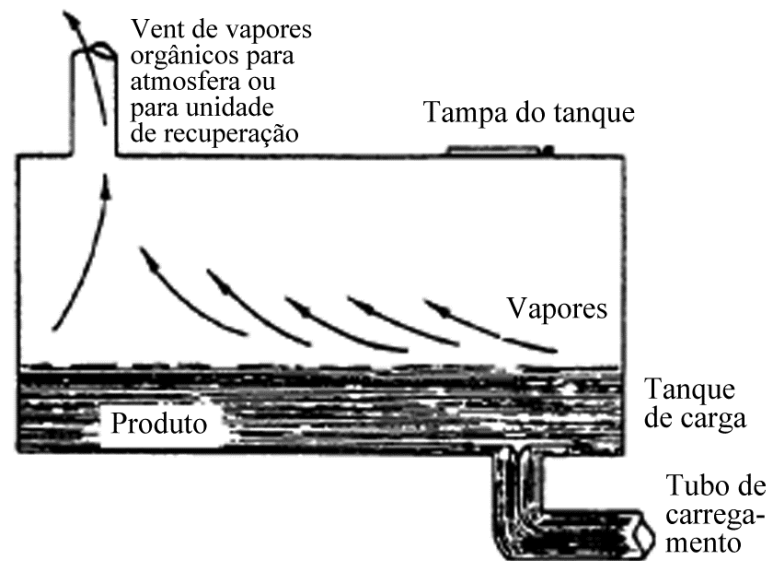


Figura 4.4 - Carregamento por baixo tipo *Botton*, [Adaptado de EPA, 2008a]

Nos métodos de carregamento *Top e Botton*, a turbulência líquida é significativamente controlada, muito menor do que a observada no método *Splash*.

O histórico recente de um carregamento realizado pela transportadora é um fator tão importante quanto as perdas geradas pelo método de carregamento. Se o transportador carregou um líquido não volátil como óleo combustível, ou se o tanque acaba de ser limpo este irá conter vapor de ar livre. Se ele acaba de transportar gasolina e o tanque não for devidamente ventilado, o ar interior do habitáculo conterá vapores orgânicos voláteis, que vai ser expurgado durante a operação de carregamento, juntamente com vapores recém gerados.

As transportadoras de carga por vezes são designadas para o transporte de apenas um produto, e, nestes casos são chamadas de "serviço dedicado". Os tanques dedicados ao transporte de gasolina retornam ao terminal de carga contendo ar total ou parcialmente saturado com vapor a partir da carga anterior. Os tanques de carga podem também ser "multi serviço" carregando diversos produtos, de modo que um produto que está sendo carregado não volátil vai expulsar os vapores remanescentes de uma carga anterior de um produto volátil, como por exemplo, a gasolina. Estas condições variam com o tipo de tanque de carga, com a prioridade do transportador, o derivado de petróleo a ser transportado, localização geográfica e época do ano.

Uma medida de controle dos vapores gerados durante o transporte líquido é chamada de sistema de equilíbrio de vapor, em que o tanque de carga recupera os vapores gerados durante a descarga a granel em indústrias ou postos de serviços e transporta os vapores de volta para o terminal de carga. A Figura 4.5 mostra um caminhão tanque com sistema de equilíbrio de vapor

abastecendo um posto de serviços, e tendo deslocamento de vapores de gasolina do tanque subterrâneo para o interior do seu tanque e levando de volta para o terminal de carregamento.

Os vapores que regressam para o terminal de carga em um tanque de carga a granel com sistema de equilíbrio de vapor são normalmente saturados com vapores orgânicos, e a presença destes vapores, no início do novo carregamento quando este for do tipo tubo submerso resultam em perdas maiores do que aquelas encontradas quando o tanque não possui este dispositivo. O sistema de equilíbrio de vapor normalmente não é utilizado em navios.

As emissões de vapores no transporte dos derivados de petróleo podem ser estimadas (com uma provável incerteza de  $\pm 30$  por cento) utilizando a equação 4.1 [Adaptado de EPA, 2008a]:

$$LL = 0,12022 \frac{SPM}{T_{gas}} \quad (4.1)$$

onde:

LL = perda no carregamento, massa evaporada por volume carregado [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

S = fator de saturação (ver Tabela 4.1)

P = pressão de vapor de líquido carregado, [kPa] (ver Tabela 4.2)

M = peso molecular de vapores, [ $\text{kg}/\text{kmol}$ ] (ver Tabela 4.2)

$T_{gas}$  = temperatura do produto a granel líquido carregado, [K]

Tabela 4.1 – Fator de saturação

Tipo de Tanque de Carga	Modo de Operação	Fator S
Caminhões e Vagões-tanque	Tubo Submerso em um tanque limpo	0,5
	Tubo Submerso: serviço dedicado sem sistema de “Balanço de Vapor”	0,6
	Tubo Submerso: serviço dedicado com sistema de “Balanço de Vapor”	1
	Tubo Não Submerso em um tanque limpo	1,45
	Tubo Não Submerso: serviço dedicado com sistema de “Balanço de Vapor”	1,45
	Tubo Não Submerso: serviço com sistema de “Balanço de Vapor”	1
Tanques marítimos	Tubo Submerso: navios	0,2
	Tubo Submerso: barças	0,5

[Adaptado de EPA, 2008a]



Tabela 4.2 – Pressão de vaporização

Líquido de Petróleo	Peso Molecular do Vapor à 15,55°C ou 288,70K (g/g-mol)	Densidade do Vapor Condensado à 15,55°C ou 288,70K (g/l)	Densidade do Líquido à 15,55°C ou 288,70K (g/l)	Pressão de Vapor Verdadeira (kPa)						
				4,44°C 277,59K	10,00°C 283,15K	15,55°C 288,70K	21,11°C 294,26K	26,66°C 299,8K	32,22°C 305,37K	37,77°C 310,92K
Gasolina *RVP 13	62	587,11	670,99	32,4	39,3	47,57	57,22	68,25	80,66	95,14
Gasolina *RVP 10	66	611,08	670,99	23,44	28,95	35,85	42,74	51,02	60,67	72,39
Gasolina *RVP 7	68	623,06	670,99	15,85	19,99	24,13	29,64	35,85	42,74	51,02
Óleo Bruto *RVP 5	50	539,19	850,72	12,41	15,85	19,3	23,44	27,57	33,09	39,3
Jet Nafta (JP-4)	80	647,02	766,84	5,51	6,89	8,96	11,03	13,1	16,54	18,61
Jet Querosene	130	730,9	838,74	0,028	0,041	0,058	0,075	0,103	0,144	0,199
Óleo Combustível Destilado N° 2	130	730,9	850,72	0,021	0,031	0,051	0,062	0,082	0,11	0,151
Óleo Residual N° 6	190	766,84	946,57	0,00013	0,0002	0,00027	0,00041	0,00062	0,00089	0,00131

[Adaptado de EPA, 2008a]

\* Definição da Pressão de Vapor Reid (PVR) ou *Reid Vapor Pressure (RVP)*

A pressão de vapor é uma das propriedades físicas mais importantes da gasolina, pois juntamente com o tipo de destilação, ela define a volatilidade. A volatilidade da gasolina influencia no bom desempenho do motor. Se a evaporação é insuficiente, a partida e a aceleração durante o aquecimento podem ser afetadas. Já a evaporação em excesso pode, em dias quentes, formar vapores na bomba de gasolina, tornando irregular ou cortando a entrada de combustível. Para obter a volatilidade adequada, os componentes da gasolina devem estar presentes em proporções corretas (análise PIANO, teor de parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas). Os componentes leves vaporizam-se a temperaturas menores, favorecendo a partida do motor, mas sua presença deve ser limitada. A proporção de componentes médios influi no tempo de aquecimento do motor. Os componentes pesados são os mais energéticos, porém sua vaporização e queima são mais difíceis.

A pressão de vapor pode ser medida por vários métodos como descrito nas normas técnicas americanas [ASTM D 4953, D 5191 e D 6378, 2001]. Nestes métodos, a câmara do líquido do equipamento medidor de pressão de vapor e preenchida com a amostra resfriada e conectada à câmara do vapor que é aquecida a 37,8<sup>0</sup>C (temperatura determinada na tabela de especificação da gasolina). A relação volumétrica entre a câmara de vapor e a câmara líquida é 4:1. A pressão medida através destes procedimentos é definida como a pressão de vapor Reid.

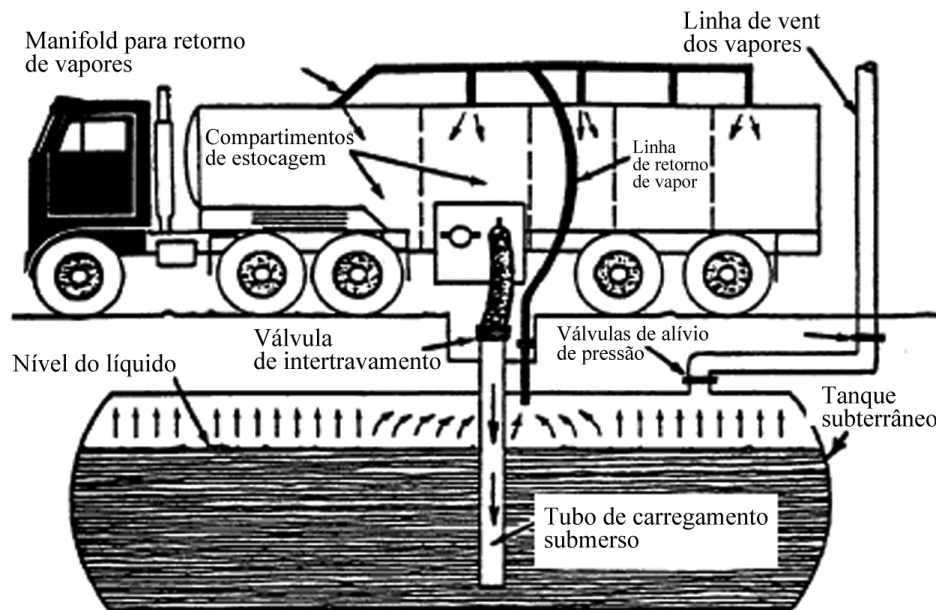


Figura 4.5 – Caminhão tanque com sistema de equilíbrio de vapor, [Adaptado de EPA, 2008a]

Para se estimar as emissões em terminais de carga e descarga que possuem sistema de controle e recuperação de vapores orgânicos, basta multiplicar o valor encontrado na equação 4.1 pelo termo que representa a eficiência global de controle e recuperação de vapores orgânicos do sistema:

$$\eta_g = \left[ 1 - \frac{\eta}{100} \right] \quad (4.2)$$

Onde:

$\eta_g$  é a eficiência global de recuperação e controle.

É a relação entre o que recolhe e o que recupera. Por exemplo: se o sistema de controle tem uma eficiência na redução da emissão de 95%, e o sistema de recuperação que a ele está acoplado tem uma eficiência de 90%, a eficiência global ( $\eta$ ) é 95% x 90% = 85%. Neste caso  $[1 - \eta / 100]$  é igual a 0,15. A Figura 4.6 ilustra bem esta situação.

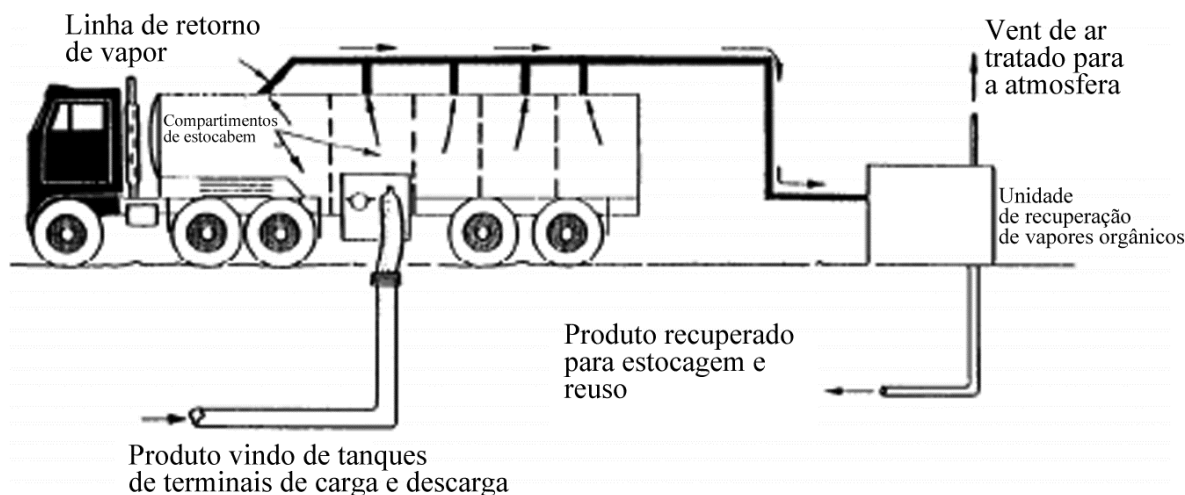


Figura 4.6 – Terminal de carga e descarga com unidade de recuperação de vapor, [Adaptado de EPA, 2008a]

#### 4.1 Tecnologias Para Recuperação de Compostos Orgânicos Voláteis

Atualmente existem diversas estratégias para diminuir ou até mesmo eliminar o lançamento de COV para a atmosfera durante as operações de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo. A maneira mais simples e mais danosa ao meio ambiente é a destruição através da combustão dos vapores emitidos por incineração, queima no *flare* ou oxidação catalítica. Estes métodos eliminam a possibilidade de recuperação do produto, geram outros poluentes e o calor de sua combustão geralmente não é utilizado. Logo, eles são mais adequados para emissões com baixa concentração de vapores. Existem maneiras mais sustentáveis de se reduzir as emissões de COV, fazendo uso de tecnologias de recuperação, as quais são discutidas a seguir.

Na aplicação destas tecnologias, os COV presentes na corrente de ar gerada durante a carga ou descarga de produtos são recuperados, estocados e posteriormente reutilizados. As unidades de recuperação de COV são compostas de duas etapas: separação e liquefação.

Tomando como exemplo prático, para se recuperar os hidrocarbonetos emitidos durante a carga e descarga de gasolina nas ilhas de carregamento ou nos terminais marítimos, os processos mais comumente usados nos EUA e Europa são, [CONCAWE, 2002]: adsorção em carvão ativado; absorção; condensação; separação através de membrana seletiva. Uma breve descrição de cada um destes processos é feita a seguir.

#### 4.1.1 Adsorção

No processo de adsorção as moléculas de hidrocarbonetos aderem fisicamente aos poros ativados da superfície de um sólido, como por exemplo, o carbono ativado. Este processo tem alta seletividade, pois é possível obter uma eficiência de recuperação de 99%. Como o carbono tem capacidade de adsorção limitada, é necessário, para que o processo seja contínuo, a instalação de pelo menos dois vasos (“leitos”) contendo carvão ativado, [CONCAWE, 2002]. Ocorre o revezamento entre os modos de adsorção e regeneração ou dessorção, utilizando-se uma corrente aquecida de vapor d’água ou fazendo vácuo no sistema, de maneira tal que o processo de adsorção é revertido. Em sistemas de adsorção instalados nas ilhas de carregamento e nos terminais marítimos para recuperação de COV, o método para regeneração mais usado é a utilização de bombas à vácuo e/ou sopradores, uma vez que torna-se dispendioso a instalação de um sistema para geração de vapor, [Hunter e Oyama, 2000].

A adsorção é reconhecida como umas das tecnologias de maior eficiência para uma ampla faixa de concentrações, chegando a 99% de rendimento em alguns casos. Outra vantagem é que os hidrocarbonetos recuperados podem ser reutilizados. Entretanto, nem todo COV é adequado para adsorção, podendo ocorrer problemas de corrosão com alguns solventes orgânicos (ex.: cetonas e compostos halogenados). Além disso, uma fonte de vapor ou calor deve estar disponível para o sistema regenerativo do carvão ativado, devido a sua capacidade de adsorção limitada. Sistemas não regenerativos resultam em adicional geração de resíduo sólido, o que não é recomendado, [Hunter e Oyama, 2000].

#### 4.1.2 Absorção

Neste processo, ocorre a separação de um ou mais componentes de uma mistura gasosa (gás inerte + soluto), onde as moléculas de COV contidos na corrente gasosa são dissolvidas, por transferência de massa, em uma corrente contendo um solvente líquido resfriado (absorvente). A força motriz para a transferência de massa é 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. Ou seja, quanto maior a pressão parcial do poluente emitido e quanto menor a pressão de vapor deste poluente na corrente líquida, maior a eficiência de absorção, e conseqüentemente de recuperação [Hunter e Oyama, 2000].

O tamanho de um sistema de absorção pode ser minimizado usando um líquido que reaja com o poluente em um processo de absorção química. Porém neste caso, a recuperação do

poluente torna-se inviável, uma vez que ele já reagiu e formou outros compostos. Para o processo de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo discutido neste trabalho, o ideal é optar pela tradicional absorção física, onde o poluente dissolvido no líquido pode ser posteriormente recuperado e reutilizado [Hunter e Oyama, 2000].

A tecnologia de absorção, apesar do seu uso já consolidado na indústria, possui alguns pontos negativos, [CONCAWE, 2002; Hunter e Oyama, 2000]:

- a) É mecanicamente complexa, necessitando intensa manutenção;
- b) Não é apropriada para tratar correntes de vapor com diferentes compostos orgânicos em sua composição, pois é improvável encontrar um solvente líquido que absorva, de forma eficiente, diferentes substâncias, ou seja, o processo teria baixa eficiência;
- c) Requer um substancial tempo para a partida antes de estar disponível para operação, [CONCAWE, 2002; Hunter e Oyama, 2000].

#### 4.1.3 Separação por Membrana

Nesta operação os compostos orgânicos são separados da corrente gasosa passando por um filtro de membrana semipermeável. A força motriz para separação é devido a um gradiente de pressão estabelecido através da membrana. 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 em um dos lados da membrana, [Hunter e Oyama, 2000].

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 é variada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes da membrana, principalmente dos polímeros localizados na superfície, [Schneider e Tsutiya, 2001].

Os sistemas de membrana são bastante apropriados para processo de operação contínua, além da facilidade de instalação, podem ser usados com 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 em que 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].

Com esta tecnologia, facilmente, se obtém uma eficiência de recuperação de 99%. Porém, o sistema de separação por membrana tem altos custos energéticos, uma vez que requer a instalação de compressor de alta potência, com o objetivo de se maximizar a diferença de pressão através do filtro de membrana, [CONCAWE, 2002]. Além disso, é uma tecnologia emergente que está sendo estudada com mais detalhes, com o objetivo de se determinar a sua adaptabilidade para diferentes situações operacionais, [Hunter e Oyama, 2000].

#### 4.1.4 Condensação

O processo de condensação para recuperação em terminais de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo, é a liquefação de contaminantes condensáveis fazendo uso de baixas temperaturas. Ou seja, os contaminantes para serem removidos da fase gasosa são resfriados para uma temperatura na qual a pressão parcial deles na corrente do gás exceda a pressão de vapor de cada um deles, passando então para o estado líquido, [Hunter e Oyama, 2000]. O processo de condensação pode ser feito de duas maneiras: por contato e sem contato entre o gás e o líquido refrigerante. O do tipo sem contato é usado na maioria dos sistemas instalados nas ilhas de carregamento e terminais marítimos dos Estados Unidos e Europa, onde as moléculas de COV emitidas são capturadas e condensadas na superfície fria de um trocador de calor, cuja temperatura é a responsável direta pela eficiência do processo de recuperação. Outra variável importante na eficiência da condensação é a pressão de vapor e a concentração do poluente na corrente gasosa, e a pressão de operação do sistema. Para recuperar butano e componentes mais pesados, por exemplo, a eficiência deste processo é da ordem de 80-90% em um estágio simples. Para uma eficiência de mais de 90% é necessário instalar um segundo estágio de condensação como por exemplo um condensador criogênico usando nitrogênio líquido, o que torna o processo mais caro, [CONCAWE, 2002].

#### 4.1.5 Comparação Entre Tecnologias

Na verdade não existe uma tecnologia perfeitamente apropriada para cada situação. A escolha de uma estratégia para recuperação e reuso de COV é quase sempre uma escolha que

pode ser chamada de mais adequada. Esta escolha depende da natureza química dos COV, dos níveis de concentração e das condições de temperatura, pressão e vazão.

Além disso, está diretamente ligada ao que se deseja em termos de eficiência, disponibilidade de utilidades (vapor, água, energia, etc.), laboratório e ao capital de investimento disponível [Hunter e Oyama, 2000].

#### **4.2 Metodologias Para Identificar Qualitativamente e Quantitativamente os Componentes dos Hidrocarbonetos.**

Existem alguns métodos para identificar qualitativamente e quantitativamente os hidrocarbonetos. Os mais empregados são: a Cromatografia Gasosa (CG) e a Modelagem Termodinâmica. A CG combinada com suas diferentes configurações se mostra um método eficiente capaz de fornecer com boa precisão informações sobre os hidrocarbonetos. A modelagem termodinâmica, por sua vez, busca estabelecer relações entre as várias propriedades, em particular, temperatura, pressão e composição. Quando duas ou mais fases chegarem a um estado de equilíbrio, teremos a condição para que elas possam realizar a troca de energia.

## 5 DESCRIÇÃO DO TERMINAL DE CARGA E DESCARGA E DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE VAPORES

O objeto de análise para discussão trata-se do equipamento denominado unidade de recuperação de vapores (URV) de hidrocarbonetos por condensação, projetado e desenvolvido pela empresa REGAL Sistemas de Proteção Ambiental. A unidade está instalada no terminal de carga e descarga da PETROBRAS BR Distribuidora localizado no município de Canoas estado do Rio Grande do Sul e que atende às plataformas de carga de caminhões tanque, como serão descritas a seguir.

### 5.1 O TENOAS

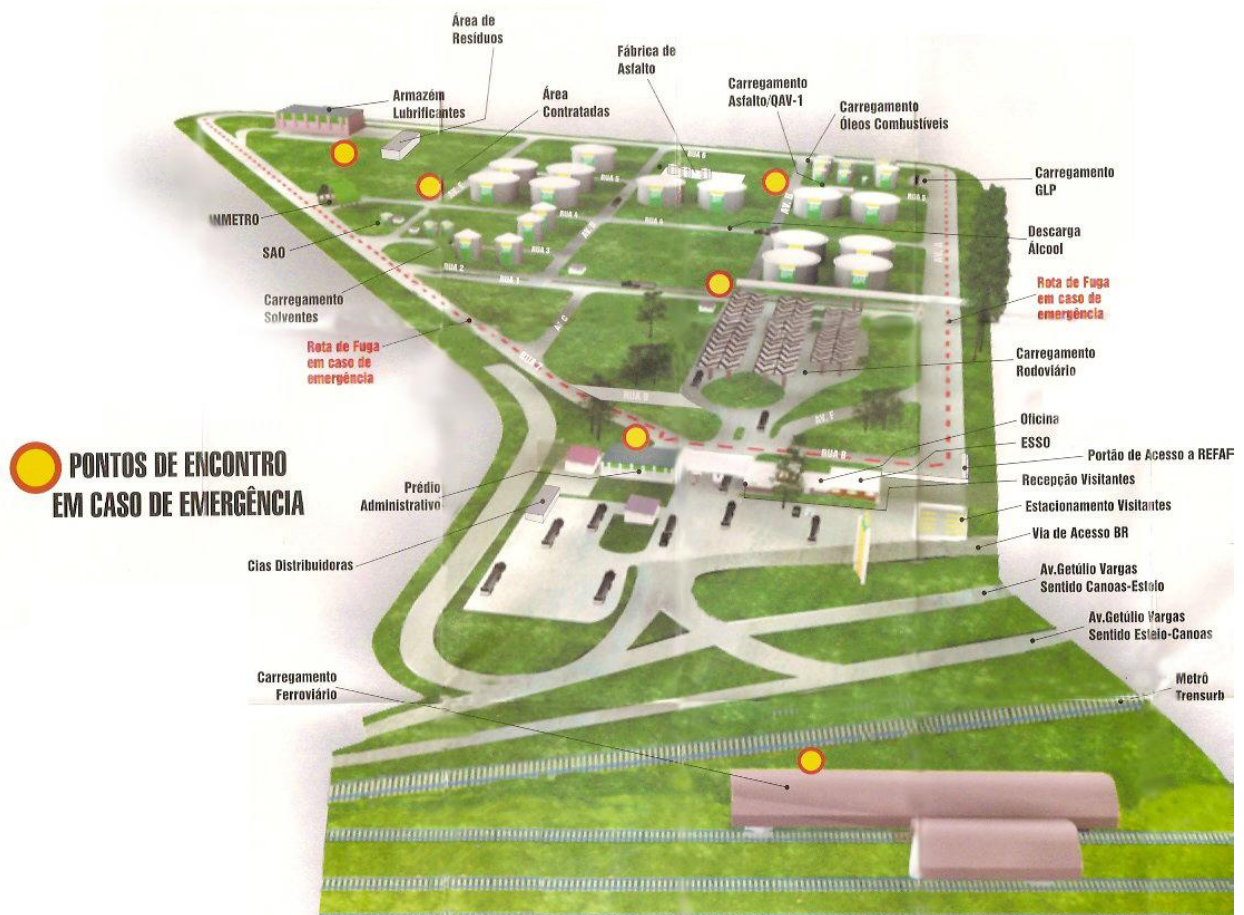


Figura 5.1 - Representação esquemática do TENOAS

O TENOAS é responsável pelo abastecimento, no que diz respeito a derivados de petróleo, dos estados do Rio Grande do Sul e parte de Santa Catarina. Neste terminal as principais cargas movimentadas são: diesel, gasolina, álcool, querosene de aviação, gás



liquefeito de petróleo, óleos combustíveis, lubrificantes, asfalto e resíduos. É importante salientar que toda a produção da REFAP, que hoje ocupa o quinto lugar em produtividade no Brasil, é escoada para o mercado consumidor e rede de distribuidores através deste terminal.

Pela representatividade que têm as emissões resultantes das operações de carga e descarga e por causarem significativo impacto ambiental além dos riscos a saúde e integridade de seus colaboradores, a PETROBRAS Distribuidora adotou a utilização da URV que será descrita na sequência deste trabalho. O TENOAS é dotado de carregamento ferroviário e rodoviário sendo este último melhor detalhado por ser o modal no qual está instalada a URV. Para o carregamento de combustíveis líquidos e solventes, conta com três plataformas que contém seis ilhas (box para estacionamento dos caminhões tanque) cada uma e que são abastecidas por duas moto bombas com vazão de 190 m<sup>3</sup>/h cada.

#### 5.1.1 Descrição das Plataformas:

- Plataforma A: composta por seis ilhas de carregamento três pelo método *top* e três pelo *botton* onde são carregados gasolina, álcool, diesel metropolitano e diesel interior, representado na Figura 5.2;
- Plataforma B: composta por seis ilhas de carregamento todas pelo método *top* onde são carregados querosene de aviação, óleo combustível, diesel metropolitano e diesel interior;
- Plataforma C: composta por seis ilhas de carregamento tendo apenas quatro em operação: duas pelo método o *top* e duas pelo *botton* onde são carregados gasolina, solventes, diesel metropolitano e diesel interior.

Por ser a gasolina C, composição entre gasolina A e etanol, o derivado de petróleo mais carregado no TENOAS seus dados de produção diária serão utilizados nesta análise.

Como o método *botton* é o tipo de carregamento que causa menos vaporização e tem como consequência direta a diminuição dos tempos de carregamento, o TENOAS está adotando este método gradativamente em detrimento do *top*.

Em virtude desta implementação tecnológica que trouxe um aumento significativo de produção, a URV passou por um redimensionamento para se adequar às novas condições. Isto envolve além de modificações no sistema de troca térmica, alterações na automação do sistema de controle.



Figura 5.2 – Ilha de carregamento através do método *bottom*

## 5.2 Descrição da URV

A Unidade de Recuperação de Vapores tem seus principais componentes subdivididos como segue:

- Circuito de vapores de hidrocarbonetos;
- Circuitos de solução alcoólica,  $+1^{\circ}\text{C}$  ,  $+70^{\circ}\text{C}$  e  $-35^{\circ}\text{C}$ ;
- Circuitos de refrigeração,  $+1^{\circ}\text{C}$  e  $-35^{\circ}\text{C}$ ;
- Skids, de condensação de vapores de hidrocarbonetos e o de refrigeração; (Figuras 5.3 e 5.4)
- Condensador evaporativo;
- Sistema de controle.

### 5.2.1 Circuito de Vapores de Hidrocarbonetos

O circuito de vapores de hidrocarbonetos é um conjunto de componentes, ventiladores, dutos, serpentinas, que são responsáveis pela captação e distribuição dos vapores de hidrocarbonetos no interior da URV até a condensação.

### 5.2.1.1 Captação e Transporte dos Vapores

Nos caminhões-tanque, existe um bocal apropriado para conexão do sistema de captação, de forma a conduzir com estanqueidade os vapores gerados nos carregamentos para os dutos de transporte destes vapores. Esta captação e transporte se fazem principalmente pela ação das bombas de carregamento do terminal e com o apoio adicional de um modulador de pressão, um ventilador acionado por motor. A função principal deste modulador de pressão é minimizar as perdas de carga existentes no sistema, entre o carregamento e a URV.

### 5.2.1.2. Condensação dos Vapores

O duto de captação, após passar pelo acumulador de linha, dirige o fluxo da mistura de ar e vapores oriundos do carregamento dos caminhões-tanque, para os trocadores de calor. A partir disto, inicia-se a condensação destes vapores. A mistura é dirigida inicialmente ao primeiro estágio, que através de um fluxo de solução anti-congelante próxima de 0°C, faz o resfriamento dos vapores, condensando parte deles. Este fluxo anti-congelante é formado por água e álcool etílico.

Os trocadores de calor são fabricados obedecendo a projetos específicos para este fim. São constituídos por serpentinas em tubos de cobre e aletas de alumínio. Em cada serpentina haverá um coletor de produto condensado, que através de um sistema de purga, descarregará este líquido em um tanque de armazenagem.

Os vapores ainda não condensados no primeiro estágio dirigem-se para um segundo estágio, formado por serpentinas que receberão solução anti-congelante em torno de -35 °C. Estes vapores circularão em contracorrente com a solução anti-congelante, de forma a obter um resfriamento e condensação gradual e homogênea. Em razão dos trocadores de calor do segundo estágio operar com temperaturas abaixo de 0°C, existirá a tendência de congelamento da umidade do ar existente no interior dos tanques que demandam ao carregamento. Para eliminar tal fenômeno, existe um sistema de degelo. O degelo será feito pela inversão da passagem de solução alcoólica de -35°C por uma de até +70°C, dentro das tubulações das serpentinas.

Após passar pelo segundo estágio, a mistura ar e vapores não condensáveis, é dirigida à saída *vent*. Os hidrocarbonetos condensados irão para um tanque apropriado para sua coleta.

## 5.2.2 Circuito de Solução Alcoólica (*skid* de condensação de vapores de hidrocarbonetos)

É responsável pela armazenagem das soluções refrigeradas e por sua distribuição que é feita por bombas centrífugas, representado na Figura 5.3.

### 5.2.2.1 Circuito de Solução Alcoólica a +1°C

A solução alcoólica da primeira etapa de resfriamento e condensação irá operar a +1°C, resfriada por um sistema de refrigeração descrito na seção 5.2.3. Esta solução será armazenada em tanque de termo-acumulação, controlado por termostatos com sensores colocados em poços dispostos verticalmente ao longo do tanque.

A solução será levada às serpentinas por bombas centrífugas, com vazão e pressão compatível com as necessidades do sistema. Estas bombas succionam a solução em baixa temperatura, existente na parte inferior do tanque de termo-acumulação, e faz circular nas serpentinas, retornando posteriormente em maior temperatura na parte superior do mesmo tanque. Todos os equipamentos elétricos são à prova de explosão. Haverá uma válvula de regulagem de vazão *by-pass* entre descarga e sucção destas bombas, para ajuste da vazão.

### 5.2.2.2 Circuito de Solução Alcoólica a +70°C

A solução alcoólica (solução anti-congelante) para degelo será aquecida até +70°C, por vapor d'água de baixa pressão ou pela descarga dos compressores de refrigeração. Esta solução também será armazenada em tanque de termo-acumulação, controlado por termostatos com sensores colocados em poços dispostos verticalmente ao longo do tanque.

A solução será levada às serpentinas por bombas centrífugas, através de válvulas de controle que definem as serpentinas que estarão em degelo.

O tanque de armazenagem de solução anti-congelante é termicamente isolado, trabalhando com estratificação da solução, dependente de sua temperatura e densidade, com fluxo de solução dimensionada para não destruir a estratificação. Para tanto existirão difusores de fluxo na entrada e saída do mesmo. A solução quente é succionada na parte superior do tanque, e a solução fria que retorna das serpentinas é descarregada na parte inferior do tanque, onde é instalado o trocador de calor de aquecimento.

### 5.2.2.3 Circuito de Solução Alcoólica a -35°C

A solução alcoólica da segunda etapa de resfriamento e condensação irá operar no mínimo a  $-35^{\circ}\text{C}$ , resfriada por um sistema de refrigeração descrito também na seção 5.2.3. Esta solução será armazenada em tanque de termo-acumulação, controlado por termostatos com sensores colocados em poços dispostos verticalmente ao longo do tanque.

A solução será levada às serpentinas por bombas centrífugas, com vazão e pressão compatível com as necessidades do sistema. Estas bombas succionam a solução em baixa temperatura existente na parte inferior do tanque de termo-acumulação, e faz circular nas serpentinas do segundo estágio ( $-35^{\circ}\text{C}$ ), retornando em maior temperatura na parte superior do mesmo tanque. Todos os equipamentos elétricos são à prova de explosão. Haverá uma válvula de regulagem de vazão (by-pass) entre descarga e sucção destas bombas, para ajuste da vazão. A solução anti-congelante é levada a serpentinas do segundo estágio, que estão em operação, através de válvulas de controle.



Figura 5.3 – Skid de condensação de vapores de hidrocarbonetos

### 5.2.3 Circuitos de Refrigeração (*skid* de refrigeração)

Componente do equipamento que abriga os compressores e é responsável pela geração de frio, representado na Figura 5.4.

### 5.2.3.1 Circuito de +1°C

A solução anti-congelante (solução alcoólica) é resfriada até +1°C por um sistema de refrigeração operando com R-22. Para tanto, um compressor acionado por um motor elétrico, comprime o fluido e o bombeia até um condensador evaporativo, onde o mesmo condensa em um trocador de calor, pela passagem externa de ar e água. Após condensar, o líquido é armazenado em um depósito (ou reservatório) de líquido, e em seguida para uma válvula de expansão. Passa então a evaporar em um trocador de calor casco e tubo (*shell and tube*), onde resfria a solução anti-congelante (fluido intermediário). Após, é succionado pelo compressor, reiniciando novamente o ciclo. Os compressores têm cabeçotes resfriados à água.

### 5.2.3.2 Circuito de -35°C

A solução anti-congelante é resfriada no mínimo até -35°C, por um sistema de refrigeração operando com R-22. Para tanto existe dois compressores acionados por motores elétricos que comprimem o fluido e o bombeiam a um condensador evaporativo, onde o mesmo condensa em um trocador de calor, pela passagem externa de ar e água. Após condensar, o líquido é armazenado em um depósito (ou reservatório) de líquido, e em seguida vai para uma válvula de expansão. Passa então a evaporar num trocador de calor casco e tubo (*shell and tube*), onde resfria a solução anti-congelante (fluido intermediário). Após, é succionado pelo compressor, reiniciando novamente o ciclo. Os compressores têm cabeçotes resfriados a água.

### 5.2.4 Condensador Evaporativo

O vapor em alta pressão e temperatura produzido pelos compressores é condensado em um condensador evaporativo. Para tanto, o vapor é descarregado dentro dos tubos de uma serpentina horizontal. Por fora circulam água em fluxo descendente e ar em fluxo ascendente. A água retira calor dos tubos e por efeito do fluxo de ar tem parte evaporada, dissipando calor para a atmosfera. A circulação da água e do ar se dá através de bombas e ventiladores apropriados.





Figura 5.4 – Skid de refrigeração

### 5.2.5 Sistema de Controle

O Sistema de Controle está instalado em um contêiner localizado fora da área classificada do terminal. É composto por um controlador CLP (Controlador Lógico Programável) e por todos os painéis elétricos que alimentam a URV.

O CLP é interligado a um micro-computador, que disponibiliza em tempo real a leitura e monitoramento dos parâmetros operacionais à distância, para a Regal e aos clientes que assim desejarem. Os instrumentos de medição e controle são submetidos à calibração e certificação de forma a garantir suas medições.

## 5.3 Metodologia Aplicada Para o Dimensionamento da URV

Dos constituintes da gasolina os hidrocarbonetos que mais vaporizam são:  $C_5 \cong 62,0\%$ ;  $C_6 \cong 21,0\%$ ;  $C_7 \cong 0,07\%$ ;  $C_8 \cong 0,02\%$  e Etanol  $\cong 10,0\%$ . Estes dados são obtidos nas análises por cromatografia. O objetivo da unidade de recuperação de vapores se concentra na recuperação destas substâncias e seus compostos. As demais substâncias que vaporizam são umidade e outros compostos em proporções desprezíveis.

Através da equação dos gases ideais e utilizando tabelas do livro Perry's Chemical Engineering Handbook (1984) para o cálculo de massa evaporada, calor latente e o calor sensível de cada substância, é possível calcular a carga térmica processada na URV. A partir disto pode ser determinado o número de estágios de acordo com a conveniência e a importância econômica. Para efeitos de cálculo adota-se a temperatura ambiente de 40°C, que é onde são encontradas as condições mais adversas na recuperação.

A Figura 5.5 representa o gráfico com o comportamento da Pressão de Vapor dos Hidrocarbonetos em função da temperatura.

### ***Pressão de Saturação dos Hidrocarbonetos***

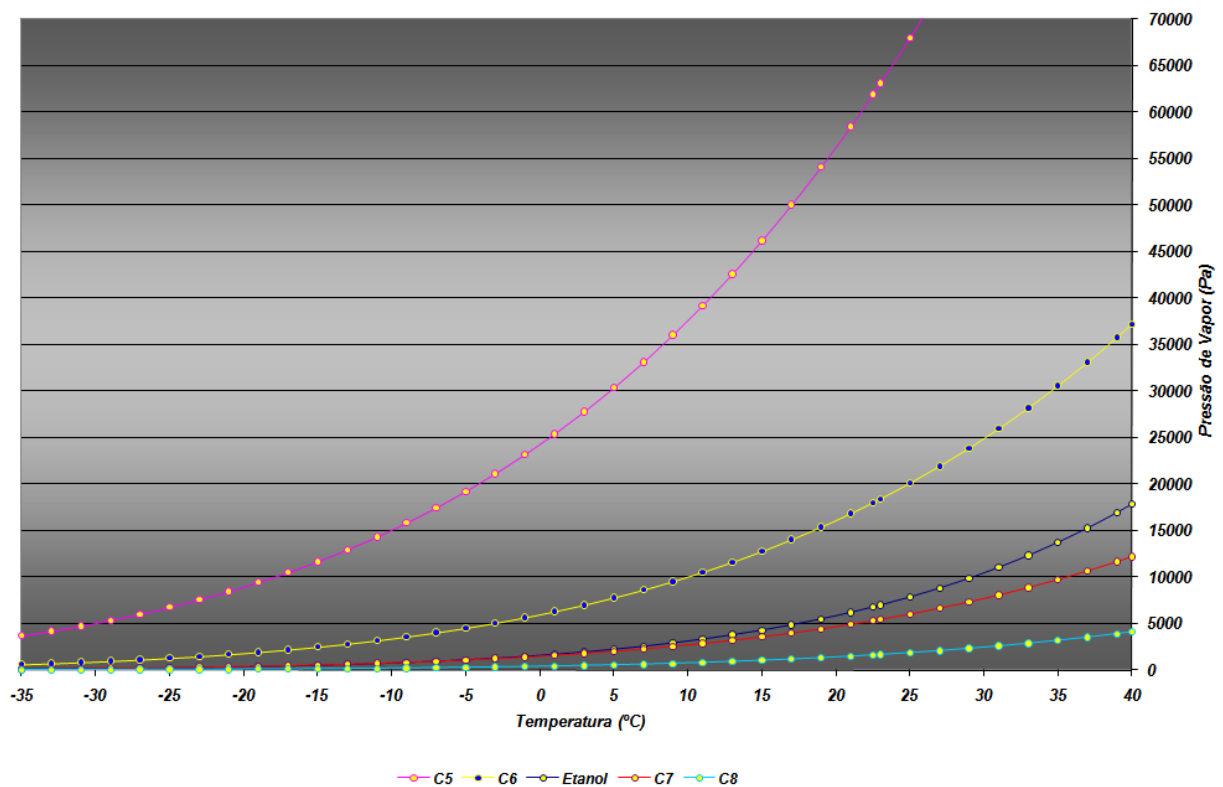


Figura 5.5 – Comportamento dos hidrocarbonetos e etanol, [Adaptado de Perry's Chemical Engineering Handbook, 1984]

## **5.4 Sobre os Caminhões Tanque**

Os caminhões tanque são veículos dimensionados, projetados e equipados com acessórios para atender a legislação e realizar o transporte dos derivados de petróleo de forma segura e eficiente. Sua aplicação pode ser do tipo dedicado, quando transporta apenas um mesmo tipo de produto ou ainda multi serviço quando este for destinado para mais de um produto. Sua



capacidade de carga varia podendo ser um único tanque ou vários compartimentos com capacidade de até 40000 l. Estes caminhões devem passar por vistorias com a frequência determinada pelo Departamento Nacional de Transito DENATRAN. Estas vistorias somente devem ser realizadas por órgão credenciado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial INMETRO.

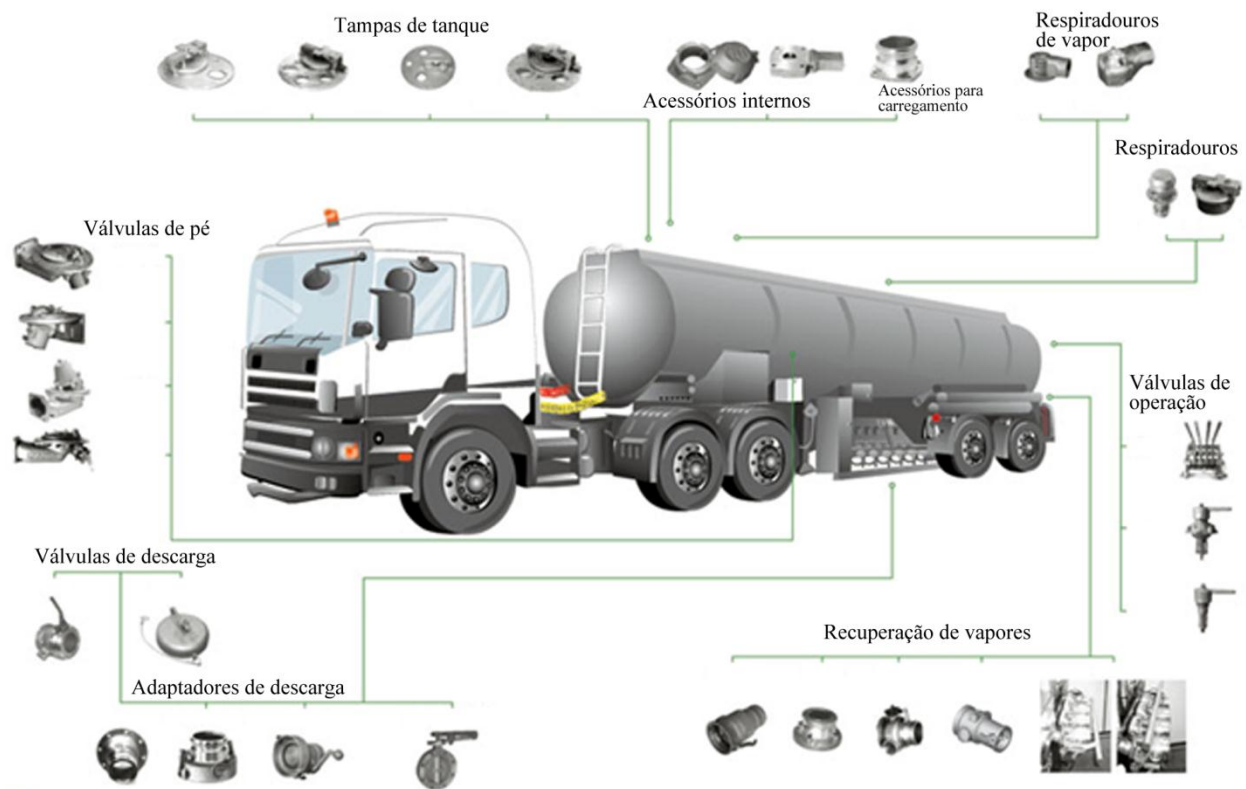


Figura 5.6 - Caminhão tanque com seus acessórios [Fonte Redlands, 2009]

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de avaliar a capacidade da unidade de recuperação de vapor instalada no TENOAS, foram tomados dados de recuperação em dez dias, escolha aleatória, ao longo de um ano. Para a realização desta análise, foram exploradas quatro situações considerando a variação de temperatura e pressão. Para cada situação foi expresso o resultado gráfico associado às condições propostas. Em seguida, os resultados foram aplicados para um universo maior de dados com o objetivo de estender os fundamentos e finalmente é feito o cálculo de massa recuperada, por cadeia de hidrocarbonetos, de acordo com o projeto de dimensionamento da URV, o que vai permitir saber o quanto de cada família destes hidrocarbonetos está sendo recuperada para àquelas condições. O procedimento experimental adotado é então apresentado, mostrando as adequações necessárias para a realização prática do trabalho.

### 6.1 Metodologia Aplicada para Cálculo do Fator de Saturação e Recuperação $F_{SR}$

Por força do processo de vaporização da gasolina ser muito complexo, adotou-se a linha de pensamento em que esta é comparada a um gás ideal, ainda que não tenha este comportamento.

Para calcular o fator de saturação e recuperação  $F_{SR}$  foram consideradas duas propriedades mensuráveis: pressão e temperatura. Estas propriedades foram extraídas das informações relativas à gasolina C, que é a gasolina aditivada com até 25% de etanol na sua composição. Isto porque se trata do derivado de petróleo responsável pelo maior índice de emissões por vaporização e entre as gasolinas a que tem maior volume de carregamento no TENOAS. Para alguns autores, as emissões para os demais derivados de petróleo que lá são carregados, chegam a ser desprezíveis.

Além dos dados de levantamento, utilizam-se as informações descritas na Tabela 6.1 sobre especificações para gasolinas de acordo com a portaria da Agência Nacional de Petróleo ANP 309/2001 e a tabela de pressão e temperatura que varia conforme o percentual de etanol contido na gasolina C, de acordo com [CRUZ et al, 2003] representada na Tabela 6.2. Esta tabela foi desenvolvida para aferir as características da mistura entre gasolina e etanol que vai ser consumida pelos motores dotados da tecnologia *flex fuel*.

Os dados diários de temperatura ambiente foram extraídos do site do Instituto Nacional de Meteorologia INMET, estação meteorológica de Porto Alegre. Já os dados de

temperatura da gasolina C são monitorados pelo TENOAS porque a partir deles é feito o cálculo do volume de carregamento dos caminhões.

Tabela 6.1 – Especificações para comercialização de gasolinas

[Extraído de <http://www.anp.gov.br> portaria 309/2001]

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etilico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5)	(6)	1 máx (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8)(9)	82,0(9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín. (10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8°C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de  $22\% \pm 1\%$  de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
- (15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.
- (16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

Tabela 6.2 – Pressão de vapor (kPa) das misturas de gasolina e etanol, conforme [Cruz et al, 2003]

Concentração de Etanol (%)	Temperatura (°C)							
	20	30	37,8	40	50	60	70	80
0	31,8	44,4	56,7	60,6	81,1	108,5	139,7	177,4
5	34,3	50,1	64,0	70,1	95,9	129,5	171,0	220,9
10	34,2	49,1	65,4	69,2	96,8	131,8	175,0	230,6
15	33,3	48,7	64,2	68,5	94,7	130,9	174,9	230,2
20	33,4	48,7	64,2	68,5	94,7	130,7	174,6	230,6
25	33,0	48,4	63,6	68,3	94,9	129,4	173,9	230,1
30	32,6	47,7	62,5	67,4	93,8	127,7	171,9	227,4
35	31,6	46,5	61,8	66,3	93,4	126,2	169,6	224,6
40	31,3	46,0	60,7	65,4	90,9	124,1	167,1	220,8
45	30,4	45,0	59,3	64,0	88,6	121,7	163,4	217,1
50	29,8	43,7	57,7	62,4	86,9	118,8	160,6	212,7
55	28,7	42,4	56,0	60,3	84,5	115,9	156,9	208,3
60	27,7	40,5	53,5	58,0	81,3	111,6	150,9	201,0
65	25,7	37,8	50,8	55,0	77,6	107,6	146,1	195,4
70	23,9	35,5	47,5	51,4	72,9	101,3	138,4	186,7
75	22,2	32,6	43,5	47,1	67,7	95,0	131,3	177,4
80	19,8	29,1	39,3	42,7	61,3	86,4	120,4	164,9
85	16,7	24,4	33,5	36,6	53,4	76,7	107,3	148,7
90	13,3	20,2	28,4	31,1	46,4	68,0	96,8	134,6
95	9,2	14,9	21,1	23,5	36,3	55,8	82,1	118,4
100	5,7	10,0	15,2	16,9	28,0	44,5	68,5	102,3

O Fator de Saturação e Recuperação  $F_{SR}$  é obtido fazendo-se uma analogia com a Lei Geral dos Gases que diz:

$$PV = nRT \quad (6.1)$$

Onde:

P = pressão de vapor, Pa

V = volume, m<sup>3</sup>

n = número de mols

R = constante universal dos gases, 8314,41 J/kmol.K

T = temperatura, K

Colocando a massa do elemento em análise fica:

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (6.2)$$

onde:

$m$  = massa do elemento, kg

$M$  = massa molecular do elemento, kg/kmol

Na equação 6.2 o equilíbrio entre massa e volume é obtido por:

$$m = \frac{PVM}{RT} \quad (6.3)$$

Nos sistemas de carregamento em análise, o equilíbrio não é obtido por necessitar muito tempo para ser atingido. Aparece então um fator de saturação  $F_S$  e a equação 6.3 fica:

$$m_E = F_S \frac{PVM}{RT} \quad (6.4)$$

Onde:

$m_E$  = massa de fluido evaporada, kg

$F_S$  = fator de saturação

Esta massa vai ao sistema de recuperação, que condensa os vapores com eficiência de condensação menor que um (1), ou seja, parte dos vapores vai para a atmosfera, normalmente suas frações mais leves. Aparece então, um fator de recuperação  $F_R$  menor que um (1). Como este trabalho está preocupado em obter uma equação para relacionar a massa condensada com o volume carregado, faz-se:

$$F_{SR} = F_S \times F_R \quad (6.5)$$

Onde:

$F_{SR}$  = fator de saturação e recuperação

$F_R$  = fator de recuperação

Desta forma tem-se:

$$m_R = F_{SR} \frac{PVM}{RT} \quad (6.6)$$

Onde:

$m_R$  = massa de fluido recuperado, kg

Assim, é obtida a equação do Fator de Saturação e Recuperação de forma análoga ao enunciado na EPA [2008a].

$$F_{SR} = \frac{m_R RT}{PVM} \quad (6.7)$$

Onde:

$M$  = massa molar da gasolina C, 98 (kg/kmol), valor adotado extraído de Chote e Kaskantzis, [2003].

## 6.2 Resultados Obtidos

### 6.2.1 Caso 1:

No caso 1, para o cálculo do fator de saturação e recuperação  $F_{SR}$  utilizou-se a equação 6.7 e consideraram-se os dados de temperatura ambiente, extraídos do site INMET, nos dias correspondentes. A pressão adotada para este caso é a pressão de vapor Reid determinada pela portaria da ANP 309/2001 para gasolina C, obtendo-se os valores expressos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Fator de Saturação e Recuperação  $F_{SR}$

FATOR DE SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO EM FUNÇÃO DE TEMP. E PRESSÃO (ANO 2008)										
	18/mar	25/mar	1/abr	29/abr	15/mai	10/jun	15/jul	20/ago	26/set	30/set
volume gasolina carr (m <sup>3</sup> )	1126	1083	1351	2218	1568	1052	937	1736	1150	1058
volume recuperado (L)	395	315	435	770	520	210	290	380	368	360
recuperado (L/m <sup>3</sup> )	0,350799	0,290859	0,321984	0,34716	0,331633	0,19962	0,309498	0,218894	0,32	0,340265
<b><u>caso 1:</u></b>										
temperatura ambiente (°C)	30,0	30,2	29,4	20,9	23,4	14,7	27,7	25,2	23,7	24,7
temperatura ambiente (K)	303,2	303,4	302,6	294,1	296,6	287,9	300,9	298,4	296,9	297,9
Fator sat. e rec.( $T_{amb}$ )	0,099377	0,082451	0,091033	0,095394	0,091902	0,053696	0,087012	0,061028	0,088768	0,094707

No gráfico da Figura 6.1 está representada a dependência do  $F_{SR}$  com a temperatura ambiente. Existem dois pontos que estão fora da tendência linear aparente, provavelmente por causa de interferências não controláveis que ocorreram nas medições. Estes pontos foram desconsiderados neste estudo, são eles: os pontos dos dias 10 de junho de 2008 e 20 de agosto de 2008.

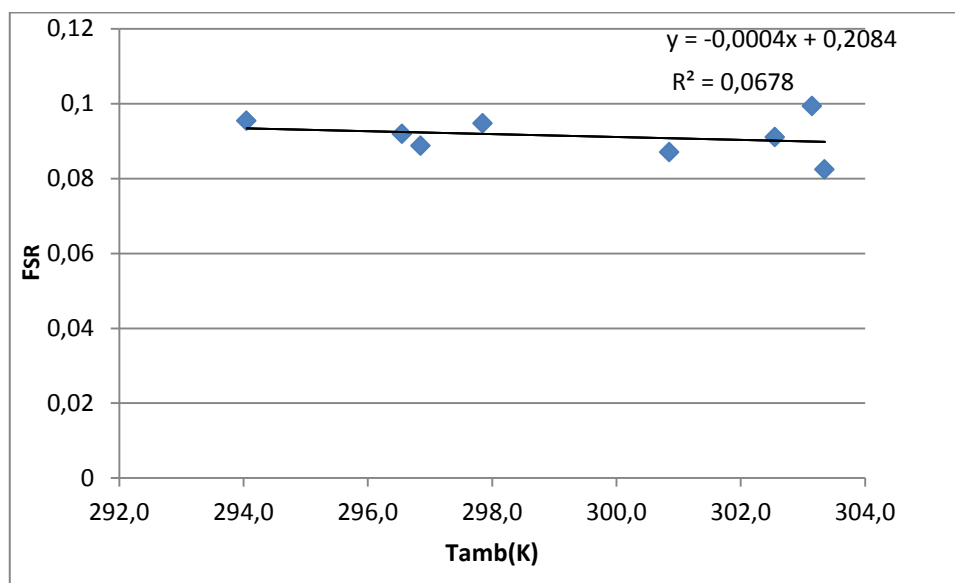


Figura 6.1 – Representação gráfica do  $F_{SR}$  para o caso 1

Realizando uma regressão linear nos dados representados na Figura 6.1, obtém-se um resultado inconclusivo na relação do fator  $F_{SR}$  em função da temperatura ambiente.

### 6.2.2 Caso 2:

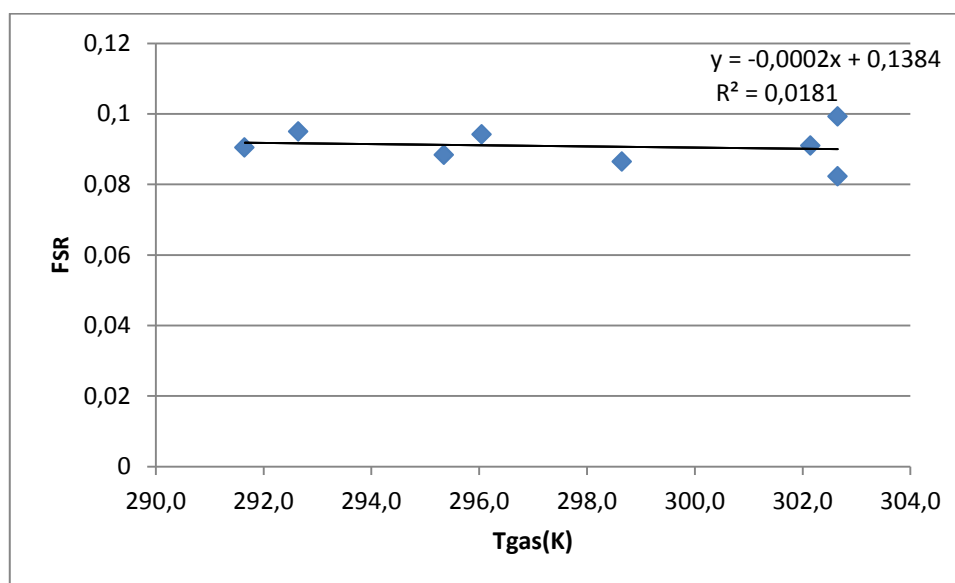
No caso 2, para o cálculo do fator de saturação e recuperação  $F_{SR}$  utilizou-se a equação 6.7, e foram considerados os dados de temperatura da gasolina nos dias correspondentes, estes fornecidos pelo TENOAS, e a pressão de vapor Reid determinada pela portaria da ANP 309/2001 para gasolina C, os valores obtidos por meio deste método podem ser observados na Tabela 6.4.



Tabela 6.4 – Fator de Saturação e Recuperação  $F_{SR}$ 

FATOR DE SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO EM FUNÇÃO DE TEMP. E PRESSÃO (ANO 2008)										
	18/mar	25/mar	1/abr	29/abr	15/mai	10/jun	15/jul	20/ago	26/set	30/set
volume gasolina carr ( $m^3$ )	1126	1083	1351	2218	1568	1052	937	1736	1150	1058
volume recuperado (L)	395	315	435	770	520	210	290	380	368	360
recuperado ( $L/m^3$ )	0,350799	0,290859	0,321984	0,34716	0,331633	0,19962	0,309498	0,218894	0,32	0,340265
<b>caso 2:</b>										
temperatura da gasolina ( $^{\circ}C$ )	29,5	29,5	29,0	19,5	18,5	13,5	25,5	24,2	22,2	22,9
temperatura da gasolina (K)	302,7	302,7	302,2	292,7	291,7	286,7	298,7	297,4	295,4	296,1
Fator sat. e rec.( $T_{gas}$ )	0,099213	0,082261	0,090913	0,09494	0,090383	0,053472	0,086376	0,060824	0,08832	0,094135

Desprezando-se novamente os dados dos dias que tiveram interferências nas medidas, obtém-se o gráfico representado na Figura 6.2. De maneira similar ao caso 1, não há uma relação conclusiva com o procedimento adotado.

Figura 6.2 – Representação gráfica do  $F_{SR}$  para o caso 2

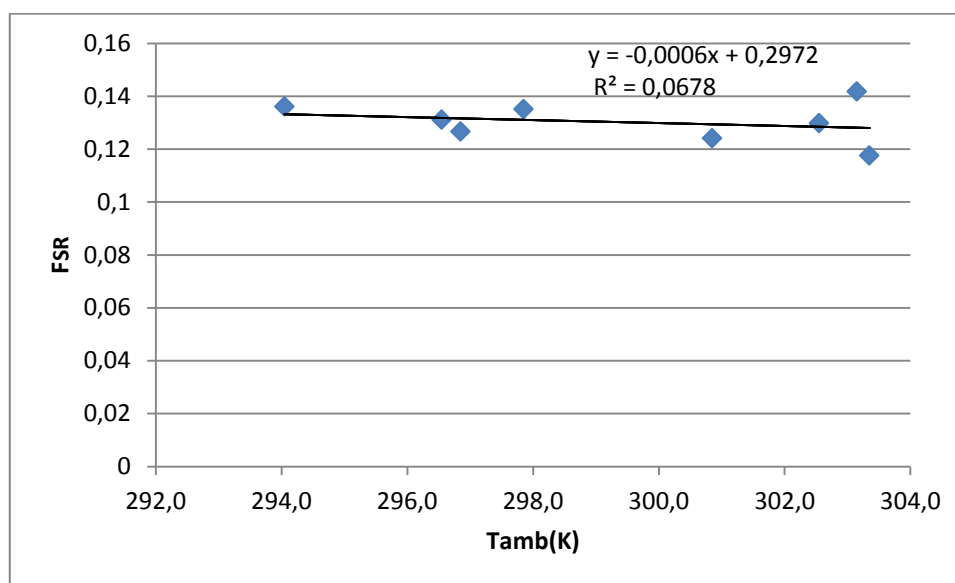
### 6.2.3 Caso 3:

Neste caso, para o cálculo do fator de saturação e recuperação  $F_{SR}$  utilizou-se a equação 6.7, e os dados de temperatura ambiente nos dias correspondentes. A pressão utilizada foi obtida conforme a Tabela 6.2 [Cruz et al, 2003] que é determinada levando-se em conta a temperatura ambiente e a quantidade de etanol presente na gasolina. Os valores obtidos por meio deste método estão expressos na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Fator de Saturação e Recuperação  $F_{SR}$ 

FATOR DE SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO EM FUNÇÃO DE TEMP. E PRESSÃO (ANO 2008)										
	18/mar	25/mar	1/abr	29/abr	15/mai	10/jun	15/jul	20/ago	26/set	30/set
volume gasolina carr ( $m^3$ )	1126	1083	1351	2218	1568	1052	937	1736	1150	1058
volume recuperado (L)	395	315	435	770	520	210	290	380	368	360
recuperado ( $L/m^3$ )	0,350799	0,290859	0,321984	0,34716	0,331633	0,19962	0,309498	0,218894	0,32	0,340265
<b>caso 3:</b>										
temperatura ambiente ( $^{\circ}C$ )	30,0	30,2	29,4	20,9	23,4	14,7	27,7	25,2	23,7	24,7
temperatura ambiente (K)	303,2	303,4	302,6	294,1	296,6	287,9	300,9	298,4	296,9	297,9
Fator sat. e rec. ( $T_{amb}$ e $\Delta p$ )	0,141674	0,117544	0,129779	0,135995	0,131017	0,07655	0,124046	0,087003	0,12655	0,135017

Observa-se uma dependência do  $F_{SR}$  da Temperatura Ambiente e da Pressão correspondente, cujo gráfico pode ser visto na Figura 6.3.

Figura 6.3 – Representação gráfica do  $F_{SR}$  para o caso 3

Neste caso a regressão linear dos dados medidos relacionando o  $F_{SR}$  em função da temperatura ambiente resultou na equação 6.8, com um coeficiente de correlação muito baixo.

$$F_{SR} = 0,297 - 0,557 * 10^{-3}T \quad (6.8)$$

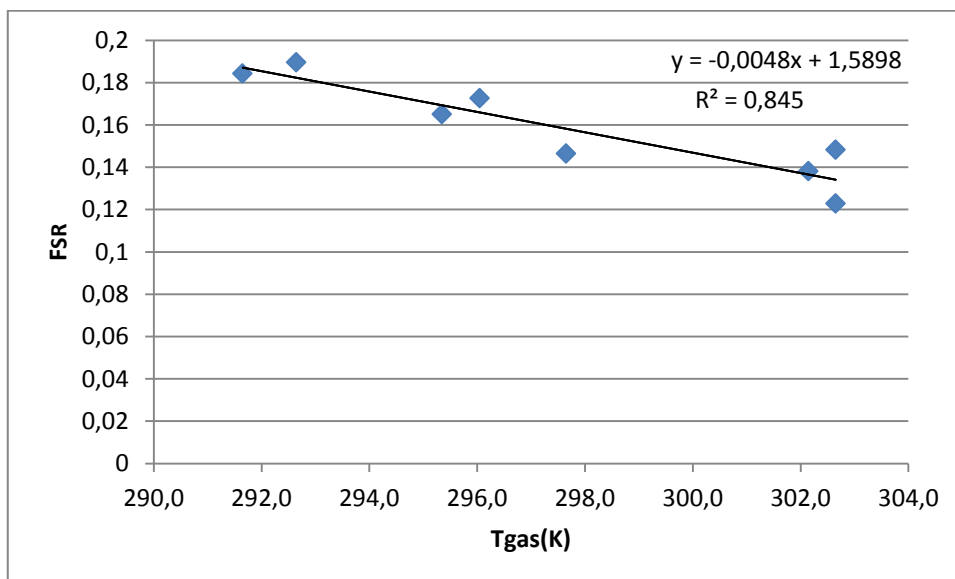
## 6.2.4 Caso 4:

Neste caso, para o cálculo do fator de saturação e recuperação  $F_{SR}$  utilizou-se a equação 6.7, e foram considerados os dados de temperatura da gasolina nos dias correspondentes e a pressão conforme Tabela 6.2 [Cruz et al, 2003] que é determinada levando-se em conta a temperatura da gasolina e a quantidade de álcool presente na gasolina. Os valores obtidos estão expressos na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Fator de Saturação e Recuperação  $F_{SR}$ 

FATOR DE SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO EM FUNÇÃO DE TEMP. E PRESSÃO (ANO 2008)										
data de medição	18/mar	25/mar	1/abr	29/abr	15/mai	10/jun	15/jul	20/ago	26/set	30/set
volume gasolina carr ( $m^3$ )	1126	1083	1351	2218	1568	1052	937	1736	1150	1058
volume recuperado (L)	395	315	435	770	520	210	290	380	368	360
massa recuperada (kg)	300,20	239,4	330,6	585,2	395,2	159,6	220,4	288,8	279,68	273,6
recuperado ( $L/m^3$ )	0,760213	0,724838	0,646928	0,606402	0,58801	0,754753	0,6254	0,421659	0,542609	0,55482
<b>caso 4:</b>										
temperatura gasolina ( $^{\circ}C$ )	29,5	29,5	29,0	19,5	18,5	13,5	25,5	24,2	22,2	22,9
temperatura gasolina (K)	302,7	302,7	302,2	292,7	291,7	288,7	297,7	297,4	295,4	296,1
Fator sat. e rec. em função de ( $t_{gas}$ e $\Delta p$ )	0,148197	0,122875	0,13811	0,189518	0,184257	0,118096	0,146396	0,107538	0,165103	0,172682

Os dados obtidos neste caso estão representados graficamente na Figura 6.4.

Figura 6.4 – Representação gráfica do  $F_{SR}$  para o caso 4

Neste caso, o coeficiente de correlação linear obtido foi da ordem de 0,85, resultando na equação de correção 6.9, que determina  $F_{SR}$ , em função da temperatura da gasolina.

$$F_{SR} = 1,589 - 4,809 * 10^{-3}T \quad (6.9)$$

Avaliando os casos estudados, verifica-se que uma correlação confiável é obtida somente para o caso 4, onde é considerada a temperatura da gasolina e a pressão respectiva para a composição da mistura gasolina e etanol, conforme extraído da tabela 6.2. A PVR não corresponde a pressão na maioria das vezes em que a gasolina está sendo carregada.

Desta maneira, o cálculo do fator  $F_{SR}$  determinado por meio da correlação linear dos dados experimentais dado pela equação 6.9 é inserido na equação 6.7 para prever o volume de gasolina recuperado nas operações de carregamento e descarregamento. A equação 6.7 pode ser reescrita como:

$$m_R = (1,589 - 4,809 * 10^{-3}T) \frac{PVM}{RT} \quad (6.10)$$

A equação 6.10 permite de maneira simplificada estimar a massa de gasolina recuperada na unidade de recuperação de vapores nas operações de carga de caminhões tanque por meio de variáveis conhecidas.

### 6.3 Análise dos Resultados

Para realizar esta análise foram utilizados os dados da tabela A.1 do apêndice, que correspondem ao levantamento diário realizado no período de março de 2007 a fevereiro de 2008, excluídos os dias de excessão. Os dias de excessão são aqueles que por algum motivo diferem da tendência. Seja por alguma falha do sistema ou falha nos apontamentos. Neste caso atribuiu-se que os dias de excessão são todos aqueles que se encontram fora do intervalo que vai de 0,02% a 0,04%. Além dos dados de levantamento, foram utilizados os resultados dos somatórios mensais obtidos através do uso da equação 6.10 para o cálculo da massa de fluido recuperado estimado ( $M_r$  est.). Em seguida foram comparados os resultados obtidos pela equação 6.10 e o somatório mensal da massa recuperada real ( $M_r$  real) que é o produto entre o volume recuperado e a densidade da gasolina no dia correspondente, visto na tabela A.1 do apêndice. Os resultados desta análise estão representados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Análise dos Resultados

Mês	Mr est. (kg)	Mr real (kg)	Diferença percentual
mar/07	5849,96	6155,45	-4,96
abr/07	6124,99	6606,39	-7,29
mai/07	8222,21	7273,29	13,05
jun/07	6502,59	5680,83	14,47
jul/07	7762,36	6340,32	22,43
ago/07	7548,00	6235,02	21,06
set/07	5053,76	4511,91	12,01
out/07	7018,01	7500,96	-6,44
nov/07	5799,56	5785,97	0,23
dez/07	7488,99	7947,85	-5,77
jan/08	7063,83	6572,18	7,48
fev/08	2873,52	2807,05	2,37

Para melhorar a interpretação estes resultados podem ser verificados através da representação gráfica a seguir:

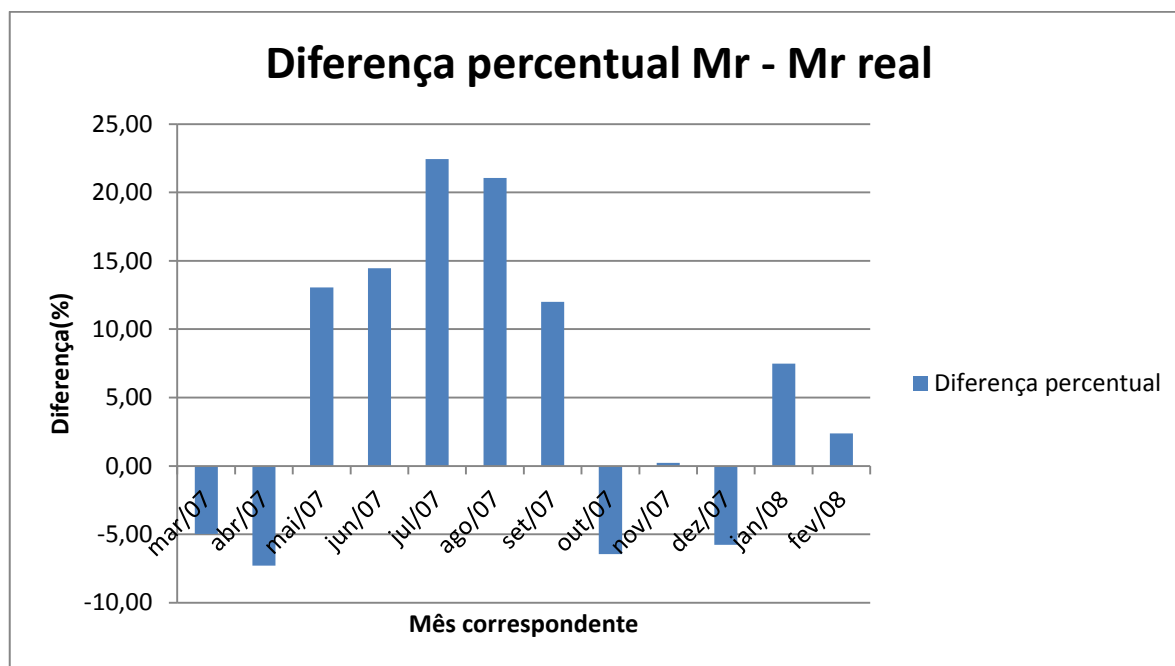


Figura 6.5 – Representação gráfica da análise dos resultados

Observando-se o gráfico é possível verificar que a equação para cálculo da massa de fluido recuperada através do uso do fator de saturação, para este caso, demonstrou ter capacidade de estimativa com precisão de -5% a +20%, que numa visão ampla fica  $\pm 20\%$ . Seus melhores

resultados ocorrem nos meses de temperaturas mais elevadas. Vale ressaltar que este modelo foi construído baseado nas condições de operação na época no TENOAS.

Com o objetivo de estender os fundamentos e resultados obtidos para um universo maior de dados, de forma análoga ao quarto caso analisado anteriormente, utilizou-se os dados da tabela A.1 do apêndice, excluídos os dias de excessão, para determinar o fator de saturação e recuperação e por consequência a equação para estimar a massa de gasolina recuperada na unidade de recuperação de vapores cujos dados estão representados graficamente na Figura 6.6.

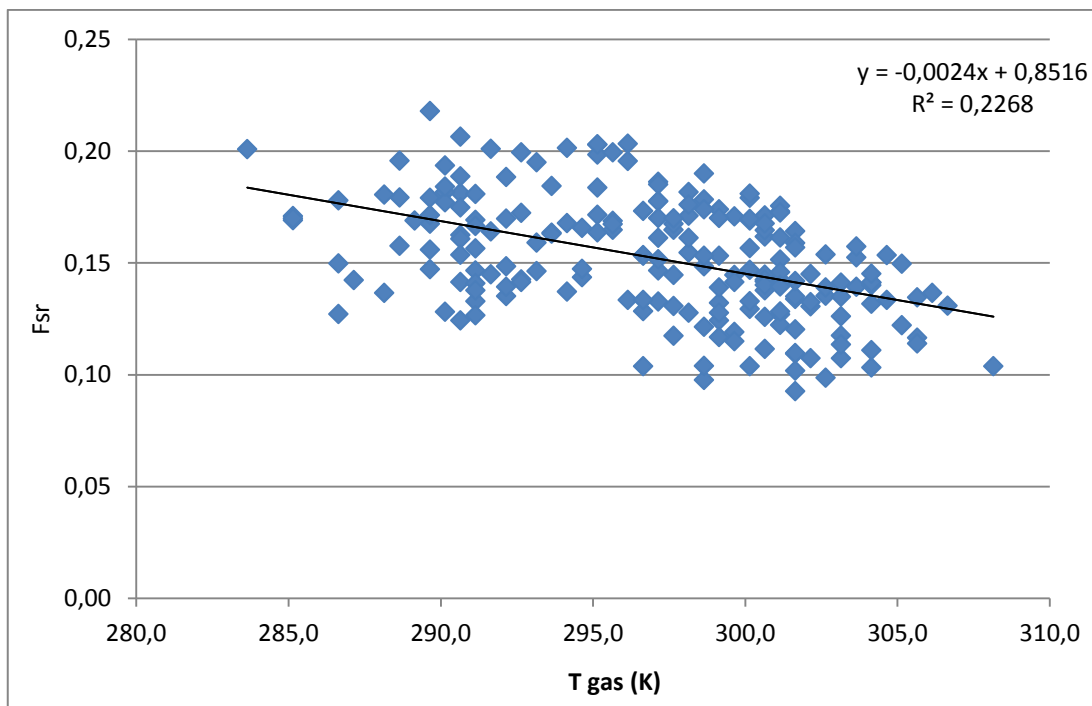


Figura 6.6 – Representação gráfica do  $F_{SR}$

Agora, o coeficiente de correlação linear obtido foi da ordem de 0,23, e a equação de correção 6.11 que determina  $F_{SR}$  em função da temperatura da gasolina passa a ser:

$$F_{SR} = 0,851 - 2,354 * 10^{-3}T \quad (6.11)$$

Substituindo-se o  $F_{SR}$  na equação 6.10 esta passa a ser:

$$m_R = (0,851 - 2,354 * 10^{-3}T) \frac{PVM}{RT} \quad (6.12)$$

Os resultados da análise agora estão representados na Tabela 6.8 e pela Figura 6.7 como segue:

Tabela 6.8 – Análise dos Resultados

Mês	Mr est. (kg)	Mr real (kg)	Diferença percentual
mar/07	6089,58	6155,45	-1,07
abr/07	6070,76	6606,39	-8,11
mai/07	7365,07	7273,29	1,26
jun/07	5795,45	5680,83	2,02
jul/07	6833,69	6340,32	7,78
ago/07	6738,52	6235,02	8,08
set/07	4841,37	4511,91	7,30
out/07	6785,36	7500,96	-9,54
nov/07	5705,60	5785,97	-1,39
dez/07	7891,48	7947,85	-0,71
jan/08	7260,97	6572,18	10,48
fev/08	2974,00	2807,05	5,95

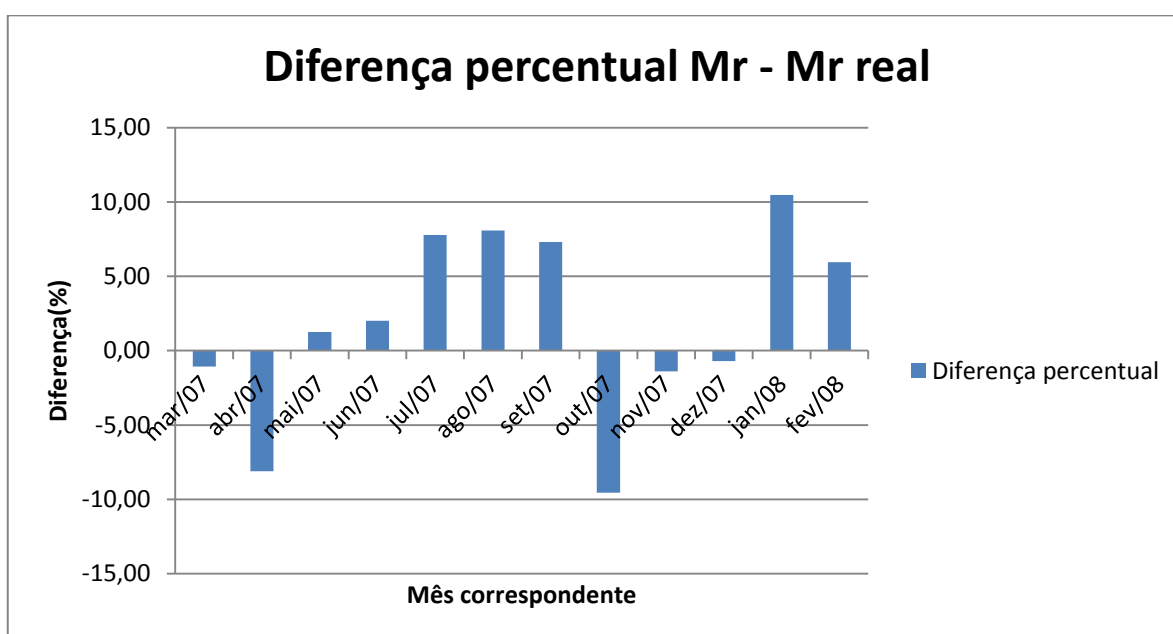


Figura 6.7 – Representação gráfica da análise dos resultados

Após repetir-se o procedimento da análise de resultados, agora para a equação 6.12, é possível afirmar que a metodologia para determinar o fator de saturação e recuperação para este caso é aplicável. A precisão dos resultados agora é de  $\pm 10\%$ , mas apesar disto a equação tem um coeficiente de correlação linear baixo. Este é reflexo de dados e levantamentos feitos em períodos anteriores a este estudo dos quais não se sabem os critérios adotados.

## 6.4 Cálculo de Massa Recuperada por Cadeia de Hidrocarbonetos

Com a finalidade de ilustrar o funcionamento da URV, agora será apresentado o cálculo de massa recuperada por cadeia de hidrocarbonetos, segundo os princípios de projeto e dimensionamento do equipamento. É importante lembrar que o dimensionamento da URV está baseado na fundamentação teórica da pressão de vapor para líquidos através da aplicação da equação dos gases ideais e utilizando tabelas do livro Perry's Chemical Engineering Handbook (1984). Como segue:

Tabela 6.9 – Pressão de Saturação, adaptado Perry's Chemical Engineering Handbook

Nome da substância	Fórmula	nº CAS	C1	C2	C3	C4	C5	T <sub>min</sub> , K	Ps na T <sub>min</sub>	T <sub>máx</sub> , K	Ps na T <sub>máx</sub>
n-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109660	78,741	-5420,3	-8,8253	9,6171E-06	2	143,42	6,8642E-02	469,7	3,3642E+06
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110543	104,65	-6995,5	-12,702	1,2381E-05	2	177,83	9,0169E-01	507,6	3,0449E+06
n-Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142825	87,829	-6996,4	-9,8802	7,2099E-06	2	182,57	1,8269E-01	540,2	2,7192E+06
n-Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	111659	96,084	-7900,2	-11,003	7,1802E-06	2	216,38	2,1083E+00	568,7	2,4673E+06
Etolol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64175	74,475	-7164,3	-7,327	3,1340E-06	2	159,05	4,8459E-04	513,92	6,1171E+06

onde:

nº CAS é um número de registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service, uma divisão da Chemical American Society.

C1, C2, C3, C4 e C5 são constantes compiladas do estudo das propriedades das substâncias puras de [Daubert, T.E. et al 1993]

1º passo: Calcular a pressão de saturação de cada componente através da seguinte expressão:

$$PsCi = \exp \left[ C1 + \left( \frac{C2}{T} \right) + C3 \times \ln(T) + C4 \times T^{C5} \right] \quad (6.13)$$

onde:

*i* vai de 5 a 8 de acordo com a cadeia de hidrocarboneto.

2º passo: Calcular a pressão total dos vapores de gasolina C para uma dada temperatura utilizando a seguinte expressão:



$$P_t = \sum_{i=5}^8 P_{sCi}(T) + P_{sEtanol}(T) \quad (6.14)$$

3º passo: Para calcular a concentração de cada componente no interior do tanque é utilizada a seguinte expressão:

$$\chi_{Ci} = \frac{P_{sCi}}{P_t} \times \chi_{Gasolina} \quad (6.15)$$

Onde:

$\chi_{Gasolina}$  é a concentração de vapores de gasolina no interior do tanque em função da pressão em %.

Obs. a pressão adotada para este caso pode ser a pressão de vapor Reid determinada pela portaria da ANP 309/2001 para gasolina C.

4º passo: Recalcular a pressão de saturação de cada componente, agora considerando a concentração de cada componente, a pressão atmosférica 101,325 kPa e utilizando a seguinte expressão:

$$P_{sCi} = \chi_{Ci} \times P_{atm} \quad (6.16)$$

Onde:

$P_{atm}$  é pressão atmosférica.

5º passo: Calcular a massa por metro cúbico carregado na temperatura de saturação inicial de cada componente no estado vapor pela expressão:

$$\dot{m}_v = \frac{m}{V} = \frac{M \times P_v}{R \times T_v} \quad (6.17)$$

6º passo: Calcular a massa por metro cúbico carregado na temperatura de saturação final de cada componente no estado líquido pela expressão:

$$\dot{m}_l = \frac{m}{V} = \frac{M \times P_l}{R \times T_l} \quad (6.18)$$

7º passo: Calcular a massa recuperada por metro cúbico carregado, pela mudança de estado, para cada componente através da equação:

$$m_{Rec} = \dot{m}_v - \dot{m}_l \quad (6.19)$$

Por exemplo, supondo que estivesse acontecendo um carregamento de gasolina C a uma temperatura inicial de 25°C e que a URV estivesse operando a uma temperatura de -25°C, qual deveria ser a massa de vapor recuperada, condensada, por m<sup>3</sup> carregado? Considerando que o equipamento esteja operando com desempenho de acordo com o projeto sem interferências externas, teria-se:

Tabela 6.10 – Massa Recuperada por m<sup>3</sup>

Nome da substância	Fórmula	$\dot{m}_v$	$\dot{m}_l$	$m_{Rec}$
n-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1290,09	334,73	955,36
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	453,11	83,15	369,96
n-Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	156,97	21,05	135,92
n-Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	54,97	5,29	49,68
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	93,85	8,51	85,34
massa recuperada total / m <sup>3</sup>				1596,26

Os valores obtidos pelo cálculo de massa recuperada, representados na tabela 6.10 e de acordo com o projeto de dimensionamento da URV, são maiores do que os índices alcançados na prática. Isto se deve principalmente por algumas condições adversas de operação como: paradas para degelo, má regulagem do equipamento, manutenções não programadas, saturação incompleta dos diversos componentes e até pelas grandes variações de temperatura e pressão no momento do carregamento.

## 6.5 Cálculo de Viabilidade Econômica

Além da contribuição para a redução de emissões de compostos orgânicos voláteis na atmosfera, a implantação de uma URV representa um investimento econômico com retorno e geração de lucro para um eventual investidor. Nesta seção é apresentado um cálculo econômico que visa apenas demonstrar o tempo de amortização do investimento numa URV de características semelhantes ao objeto deste estudo. Para tanto, deve-se considerar:

- X = valor do equipamento completo R\$ 850.000,00 (1),
- W = consumo médio de energia elétrica R\$ 1.250,00 (2),
- H = consumo médio de água R\$ 22,00 (2),
- K = manutenção preventiva R\$ 1.300,00 (1),
- O = custo do operador do equipamento R\$ 1.600,00 (1),
- Z = valor reembolsado pelos vapores recuperados R\$ 2,20/ l (1),
- Y = média mensal de litros de vapores recuperados 11200 l (1),
- Período de duração do projeto 10 (dez) anos.

Estes dados foram obtidos da empresa Regal (1) e do TENOAS (2).

A taxa interna de retorno TIR, é uma metodologia para analisar investimentos. O cálculo da TIR indica se este investimento vai ou não valorizar a empresa. Portanto, pode-se decidir fazer ou não um investimento através do cálculo da TIR.

A TIR pode ser calculada através da expressão:

$$TIR = \frac{\text{Lucro ano 1}}{(1 + tx \text{ juros})^1} + \frac{\text{Lucro ano 2}}{(1 + tx \text{ juros})^2} + \dots + \frac{\text{Lucro ano } n}{(1 + tx \text{ juros})^n} \quad (6.20)$$

O valor presente líquido VPL, é o cálculo utilizado para determinar o valor presente de pagamentos futuros descontados de uma taxa de juros apropriada menos o custo de investimento inicial.

O VPL pode ser calculado através da expressão:

$$VPL = investimento + \frac{Lucro\ ano\ 1}{(1 + tx\ juros)^1} + \frac{Lucro\ ano\ 2}{(1 + tx\ juros)^2} + \dots + \frac{Lucro\ ano\ n}{(1 + tx\ juros)^n} \quad (6.21)$$

Tabela 6.11 – Representação de cenário de investimento (valores em R\$)

	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10
Z		2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Y		134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00	134.400,00
Receita		295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00	295.680,00
O		19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00	19.200,00
K		15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00	15.600,00
H		264,00	264,00	264,00	264,00	264,00	264,00	264,00	264,00	264,00	264,00
W		15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00
Custos		50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00	50.064,00
Lucro		245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00
Investimento	-850.000,00										
Fluxo Cx.	-850.000,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00	245.616,00

De acordo com as condições propostas por este cenário obtêm-se os seguintes resultados:

- TIR ao longo de dez anos 26%,
- Se atribuirmos uma taxa de 20% o VPL será de R\$ 179.738,00 (cento e setenta e nove mil e setecentos e trinta e oito reais), que é um lucro excedente a proposta inicial do projeto,
- O período para amortizar o investimento através do *payback* amortizado, considerando uma taxa de retorno de 20%, será de aproximadamente 6,5 (seis anos e meio),
- Estes valores representam um cenário favorável à eventual investimento por parte de entidades financiadoras.

## 6.6 Análise de erros

### 6.6.1 Fontes de erro

O erro de medição é o efeito composto de todas as fontes de erro. Estas fontes de erro podem ser muito pequenas e requerem uma cuidadosa averiguação para colocá-la no procedimento de medição. Entretanto, cada processo de medição está sensível a cinco diferentes

fontes de erro. Essas fontes são: o instrumento de medição, o operador, os materiais, o procedimento e o laboratório.

#### Erros dos instrumentos de medição

Esses erros normalmente são especificados pelo fabricante e estão associados com: não linearidade, imprecisão, instabilidade, sensibilidade, temperaturas, campos eletromagnéticos, vibrações.

#### Erros de operadores

Uma única pessoa obtém diversos resultados na repetição de um mesmo procedimento de medição. Este tipo de erro humano é particularmente difícil de detectar quando a própria pessoa tenta se auto-avaliar. Os erros humanos incluem coisas comuns como a tendência a uma leitura mais alta ou mais baixa. As fontes deste tipo de erro estão geralmente relacionadas com a capacidade e habilidade da pessoa e com o estado emocional.

Os erros humanos são usualmente remediados logo que são descobertos. O Treinamento de pessoal ainda é a melhor maneira de prevenir erros humanos.

#### Erros materiais

Estes erros aparecem naqueles sistemas de medida onde os materiais são parcialmente consumidos ou deteriorados com o tempo de uso.

#### Erros de procedimento

Estes erros aparecem das variações que podem vir de algum procedimento que permita que ao operador o uso de um julgamento pessoal na seleção do equipamento de medição, na especificação da técnica para o uso de equipamentos de medição e o posicionamento ou manipulação do item a ser medido.

#### Erros do laboratório

Referem-se às condições ambientais, vibrações, poeiras, temperaturas, pressão atmosférica, campos eletromagnéticos, etc...

### 6.6.2 Análise de erros experimentais

Em trabalhos experimentais existem erros nos resultados finais provenientes de fatores que influenciam na precisão da medição, tais como: incerteza do instrumento de medição, metodologia empregada e erros aleatórios. Para reduzir os efeitos destes erros, repete-se a medida várias vezes e trata-se estatisticamente estes dados. Métodos estatísticos em trabalhos científicos são aplicados quando a variabilidade, complexidade ou parcial desconhecimento das origens do fenômeno comprometem a confiabilidade dos resultados. Frente a casos acidentais ou isolados, o resultado obtido pelas técnicas estatísticas permite alcançar uma série de comportamentos gerais, com os quais se fabrica um modelo.

Na prática o que em termos gerais, se determina é o erro aparente, ou seja, a diferença entre o valor objetivo na medida e o valor mais provável da grandeza física considerada, pois a determinação do erro de uma medida em relação ao verdadeiro valor da grandeza é impraticável.

Na determinação do erro de repetibilidade, o valor mais provável é a média aritmética de diversas medições. Uma grandeza física experimental deve ser determinada a partir de medição, e o resultado é sempre uma aproximação para o valor verdadeiro da grandeza. Os objetivos da teoria de erros consistem em determinar o melhor valor possível para a grandeza a partir de medições e determinar o quanto esse valor pode ser diferente do verdadeiro.

#### Erros aleatórios (ou residuais)

Consta-se que os dados em ensaios experimentais mostram variações de leitura para leitura, mesmo após atender a todas as fontes conhecidas de erro. Existe um conjunto de razões para essas variações, mas somos incapazes de determiná-las. O evento físico medido é afetado por muitos dos acontecimentos, e estamos prevenidos apenas contra os mais óbvios; os restantes são agrupados e denominados "aleatórios" ou "residuais".

Os erros considerados nesta classe podem ser vistos como o resíduo do erro, quando todos os conhecidos efeitos sistemáticos tiverem sido levados em conta.

Os erros desconhecidos são, provavelmente, causados por um grande número de pequenos efeitos, cada um variável, de modo que são aditivos em alguns casos e subtraídos em outros, nos seus efeitos sobre a grandeza medida. Em muitas observações, os efeitos positivos e negativos são aproximadamente iguais, de modo que o erro resultante é pequeno. Se supormos a presença de um grande número de pequenas causas, podendo cada uma das quais darem um efeito positivo ou negativo, de maneira completamente aleatória, obteríamos a condição de dispersão em torno de um valor central. Essa condição é, frequentemente, encontrada em dados experimentais, justificando assim o uso do conceito para a base dos nossos estudos sobre as

discrepâncias, para as quais não se pode apontar uma causa conhecida. A superposição de aleatoriedade é muito útil por permitir a correlação com as leis matemáticas de probabilidade e, portanto, conduzir a um estudo analítico deste tipo de erro.

### 6.6.3 Equações envolvidas no cálculo da incerteza para laboratórios industriais

Nesta seção é identificada a forma para cálculo do erro aleatório, que será considerado a própria incerteza da medição, visto que os erros sistemáticos pelo seu comportamento conhecido podem ser eliminados através da aplicação da correção adequada no sentido de compensar o seu efeito sobre o resultado da medida.

Para o cálculo das incertezas associadas às medidas realizadas é utilizado o método de Kleine e McClintock. Segundo este método, o resultado do cálculo da incerteza é uma função das variáveis independentes  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ .

Definindo  $R$  como o valor do resultado,  $\Delta R$  como a incerteza do resultado e  $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \dots, \Delta x_n$  as incertezas das variáveis independentes, o método propõe que a incerteza total será dada pela seguinte expressão geral:

$$\Delta R = \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial x_1} \Delta x_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial R}{\partial x_2} \Delta x_2 \right)^2 + \dots \right]^{1/2} \quad (6.22)$$

Aplicando a equação 6.22 na equação obtida para a determinação da massa recuperada e considerando as seguintes incertezas associadas a cada variável:

$\Delta V$ : uma vez que o método utilizado para determinar o volume é por meio de uma vareta de verificação, estima-se que a medida terá uma incerteza de 20 L.

$\Delta \rho$ : como nos cálculos não considerou-se a variação da massa específica com a temperatura, dentro da faixa de temperatura estima-se uma incerteza para a massa específica de 0,02.

Incerteza associada à determinação da massa recuperada determinada a partir do volume do tanque de recuperação e da massa específica.

$$\Delta m_R = [(V\Delta\rho)^2 + (\rho\Delta V)^2]^{1/2} \quad (6.23)$$

Fazendo o cálculo da equação 6.23 para um dia em que se recupera 400 litros de combustível a determinação da massa recuperada terá uma incerteza de  $\pm 17,18$  L ou  $\pm 4,295\%$ .

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A gasolina C é composta de hidrocarbonetos de variadas estruturas e diferentes grupos funcionais, presentes em diferentes proporções, interferindo positiva ou negativamente na qualidade da mesma. Devido à heterogeneidade desses hidrocarbonetos, é muito relevante a identificação dos principais componentes presentes na gasolina e a avaliação de como eles influenciam em algumas das mais importantes propriedades da mesma.

Através deste estudo foi possível certificar de que pressão e temperatura têm fundamental importância nos índices de emissões dos vapores da gasolina. A temperatura da gasolina, na maioria das vezes, difere muito pouco da temperatura ambiente. Portanto, se forem utilizados simplesmente os dados de temperatura sem variar a pressão, serão obtidos resultados diferentes da realidade. Quando são consideradas, além das diferenças de temperatura a pressão adequada, é obtido um  $F_{SR}$  com um incremento substancial o que permite reafirmar a importância da pressão nos cálculos de emissões.

Foi determinada uma equação empírica por meio de uma correlação linear dos dados medidos que determina o fator de saturação e recuperação  $F_{SR}$  da unidade de recuperação de vapores instalada no TENOAS, por meio de variáveis facilmente medidas.

O percentual de saturação, que é um agente das emissões no interior dos caminhões tanque, é tanto maior quanto maior o percentual de seu carregamento.

Além da instalação de Unidades de Recuperação de Vapores, outras medidas poderão ser aplicadas no sentido de minimizar as emissões nas operações de carga e descarga dos derivados de petróleo. Uma delas é a padronização do carregamento adotando apenas o método tipo *botton*. Outra atitude que contribuiu para a redução das emissões foi a adição de álcool anidro a gasolina C. Isto se deve ao fato de que o álcool tem ponto de ebulição mais alto do que os componentes mais leves da gasolina, por consequência tornando menor a vaporização da mesma.

A respeito da tecnologia de condensação, apesar do seu largo uso, possui algumas desvantagens:

- a) Regularmente deve-se fazer o degelo da unidade, e este procedimento operacional produz uma corrente de água contaminada com orgânicos;
- b) Esta tecnologia é mecanicamente complexa e necessita de intensa manutenção e;
- c) Devido às baixas temperaturas operacionais, esta tecnologia é energeticamente pouco eficiente e constitui substancial custo de operação.



Além do aspecto ambiental com a redução das emissões de COV na atmosfera, o investimento em uma unidade de recuperação de vapores é economicamente viável.

Para um próximo trabalho poderia ser criada uma metodologia para estimar as emissões, conforme a desenvolvida pela EPA, levando-se em conta as características dos combustíveis brasileiros.

Outro aspecto importante que poderia ser explorado seria a determinação do fator de saturação e recuperação para outros terminais de carregamento de derivados de petróleo dotados de unidade de recuperação de vapor, respeitando suas características e peculiaridades.

## 8 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, <http://www.anp.gov.br> portaria 309/2001,(Acesso em abril/2009)

ASTM D 4953. Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline Oxygenate Blends (Dry Method) Annual Book of ASTM Standards, v. 05.03, p. 200-204, 2001

AZEVEDO, D.A., WIEDMANN, L.S.M., d'ÁVILA, L.A.; Adulteration Detection of Brazilian Gasoline Samples by Statistical Analysis; *Fuel*; v. 84; p. 467-473; 2005.

BORSIG MEMBRANE TECHNOLOGY, disponível em <http://www.borsig-mt.com> ,(Acesso em maio/2009).

CETESB. Ar – Qualidade do ar. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar> (Acesso em julho/2009).

CONABE – Safra. Disponível em <http://www.conab.gov.br> (Acesso em julho/2009).

CONCAWE. VOC Emissions from Loading Gasoline Onto Sea-going Tankers in EU-15: Control Technology and Cost-Effectiveness. Report N° 6/ 02, 2002. Disponível em <http://www.concawe.be> (Acesso em maio/2008).

CONCAWE. Gasolines. Report 92/103. Brussels, 1992. Disponível em <http://www.concawe.be> (Acesso em junho/2008).

CONCAWE. An Assessment of the Reproductive Toxicity of Gasoline Vapour. Report 53/00. Brussels, 2000b. Disponível em <http://www.concawe.be> (Acesso em julho/ 2008).

CHOTE, F. R.; KASKANTZIS, G.; Análise de Riscos do Laboratório de Análise de Combustíveis da Universidade Federal do Paraná / Agência Nacional do Petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. Anais ... Curitiba: UFPR, 2003.

CRUZ, M. J. F.; CARVALHO, F. R.; STRAGEVITCH, L. Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. Anais ... Rio de Janeiro: UFRJ, 2003. 1 CD.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP 42, Vol. I, Fifth Edition. Cap. 5 - 5.2. Transportation and Marketing of Petroleum Liquids, 1995. Disponível em [http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c\\_05s02.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c_05s02.pdf) (Acesso em abril/2009).

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

HESTER, R. E.; HARRISON, R. Volatile Organic Compounds In The Atmosphere, The Royal Society of Chemistry: London, 1995.

HUNTER, P.; OYAMA, S.T. Control of Volatile Organic Compound Emissions, Cap. 1 e 2, 2000.

HUNTER, P., OYAMA; S.T. Ozone Properties, Handling and Production. In:\_\_\_\_\_. Control of Volatile Organic Compound Emissions. New York: Jonh Wiley & Sons, 2000b. cap. 11, p. 178 - 221.

IEA. Disponível em <http://www.usp.br/iea/vonmartius.html> . (Acesso em julho/2009).

INMET, estação meteorológica de Porto Alegre. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/html/observacoes.php?lnk=Gráficos> . (Acesso em julho/2009).

KAMINSKI, M; Kartanowicz, R; Przyjazny, A. Aplication of High Performance Liquidchromatography With Ultraviolet Diode Array Detection And Refractive Index Detection To The Determination Of Class Composition And To The Analysis Of Gasoline. Journal of chromatography A, 1029, 77-85. December 2003.

KHAN F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of Volatile Organic Compounds (VOC) from Pollute Air. Journal off Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, 2000.

LIMA, J.S., Bioindicação, Biomonitoramento: Aspectos Bioquímicos e Morfológicos. **Techoje**. <http://www.techoje.com.br/meioambiente> (Acesso em outubro/ 2008).

LOB, A., BUENAFE, R., ABBAS, N.M., Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. *Fuel*, v.15, p.1861-1864,1998.

MCNAIR, H. M, American Laboratory, 6;10. 1997.

MANUAL GLOBAL DE ECOLOGIA. Ar, Atmosfera e Clima. In: \_\_\_\_\_.São Paulo: Augustus, 2002. Cap. 12, p. 219-242.

MEUSINGER, R., Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasoline using 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 371, p. 277-288, 1999.

PERRY, R. H., GREEN, D. Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed., New York: McGraw-Hill, 1984.

PETROBRAS, dados sobre refinarias e produção de derivados de petróleo. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/graficopnd.asp> (Acesso em setembro/2009)

PEZOLT, D.J.; COLLICK, S.J.; JOHNSON, H.A.; ROBBINS, L.A. Pressure swing adsorption for VOC recovery at gasoline loading terminals. *Environmental-Progress*. v.16, n.1, p. 16-19, spring 1997.

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

SIMS, R. C.; SIMS, J. L.; SORENSEN, D. L.; HASTINGS, L. L. 1988. Waste/soil treatability studies for four complex industrial wastes: methodologies and results USEPA, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, V. 1, p. 154.

TSWETT, M, Berisch Deutsch Botanical Geo. 24, 384, 1906

VAPOR SYSTEMS TECHNOLOGIES. Vapor Systems Technologies Solution to Vapor Recovery. Disponível em: <http://www.vsthose.com/prod02.htm>. (Acesso em maio/2007)

## 9 APENDICE

## A.1

## Resumo Diário de Recuperação dos Vapores de Gasolina no Tenoas - Terminal Rodoviário de março de 2007 a fevereiro de 2008

mar/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
6	<b>Manut</b>					
7	1055	113	0,010711	28,0	30,5	0,7599
8	964	225	0,02334	29,5	35,0	0,7597
9	1400	452	0,032286	27,5	29,8	0,7597
10	845	293	0,034675	23,5	24,9	0,7592
12	843	417	0,049466	28,5	30,4	0,7615
13	1219	314	0,025759	30,0	32,6	0,7612
14	925	314	0,033946	30,5	31,3	0,7612
15	1178	294	0,024958	29,0	30,5	0,7615
16	1696	638	0,037618	28,5	28,8	0,7615
17	1033	414	0,040077	23,0	23,5	0,7615
19	1126	496	0,04405	22,5	23,8	0,7608
20	948	379	0,039979	25,5	26,7	0,7611
21	1320	372	0,028182	26,0	27,0	0,7611
22	1350	435	0,032222	28,0	30,2	0,7611
23	1426	495	0,034712	31,0	33,2	0,7603
24	1014	231	0,022781	27,0	27,1	0,7603
26	1083	395	0,036473	28,5	30,6	0,7602
27	1649	579	0,035112	31,0	34,8	0,7578
28	1551	579	0,037331	30,5	33,6	0,7578
29	967	326	0,033713	31,5	33,5	0,7578
30	2406	851	0,03537	32,5	35,0	0,7514
31	1350	528	0,039111	31,5	31,0	0,7514
Recuperado		9140				

abr/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
2	1351	222	0,016432	30,0	31,7	0,7527
3	1498	559	0,037316	26,0	26,2	0,7567
4	1950	635	0,032564	27,0	28,5	0,7528
5	2457	976	0,039723	27,0	28,0	0,7530
7	1594	614	0,038519	27,5	28,6	0,7532
9	1609	613	0,038098	25,0	25,0	0,7532
10	1327	497	0,037453	26,5	27,8	0,7507
11	1282	472	0,036817	29,5	30,7	0,7509
12	1458	479	0,032853	24,0	24,6	0,7551
13	1753	122	0,006959	25,0	25,8	0,7553
14	993	858	0,086405	26,0	29,4	0,7548
16	1184	474	0,040034	27,0	28,8	0,7548
17	1330	430	0,032331	28,0	30,9	0,7548
18	1182	307	0,025973	26,5	30,6	0,7548
19	1366	593	0,043411	30,0	31,8	0,7544
20	2026	908	0,044817	30,0	31,6	0,7540
21	225	58	0,025778	31,0	33,0	0,7540
23	1325	436	0,032906	31,0	32,0	0,7540
24	1220	482	0,039508	28,0	27,4	0,7534
25	1033	375	0,036302	24,0	23,3	0,7532
26	1339	427	0,031889	21,5	22,3	0,7532
27	1600	119	0,007438	20,0	20,1	0,7530
28	886	340	0,038375	21,0	22,0	0,7530
30	2218	594	0,026781	25,0	27,2	0,7530
Recuperado		11590				

mai/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
2	1526	515	0,033748	22,0	23,1	0,7448
3	1172	364	0,031058	23,5	24,5	0,7496
4	1877	346	0,018434	25,0	28,8	0,7496
5	1829	586	0,032039	27,5	29,4	0,7497
6	966	208	0,021532	28,5	29,6	0,7497
8	1137	312	0,027441	20,0	16,5	0,7494
9	1358	259	0,019072	18,0	15,5	0,7494
10	1418	412	0,029055	17,5	20,9	0,7529
11	1524	562	0,036877	19,5	23,2	0,7529
12	2282	602	0,02638	18,0	21,0	0,7536
13	796	100	0,012563	17,5	14,2	0,7536
15	1568	539	0,034375	19,0	23,7	0,7562
16	1407	526	0,037385	17,5	17,8	0,7438
17	1296	371	0,028627	17,5	17,9	0,7562
18	1856	507	0,027317	17,5	17,8	0,7569
19	2230	549	0,024619	19,0	19,0	0,7569
20	912	365	0,040022	22,0	24,4	0,743
22	1316	346	0,026292	19,5	20,3	0,7545
23	1123	214	0,019056	18,0	16,8	0,7578
24	1424	544	0,038202	16,5	15,2	0,7578
25	1882	555	0,02949	16,0	17,3	0,7564
26	1974	510	0,025836	16,5	19,8	0,7564
27	1014	327	0,032249	17,5	18,4	0,7568
29	1707	280	0,016403	15,0	10,0	0,754
30	1375	401	0,029164	12,0	14,2	0,754
31	2039	560	0,027464	16,5	20,5	0,754
Recuperado		10860				

jun/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	1562	715	0,045775	16,5	16,4	0,7574
2	1988	293	0,014738	16,5	16,2	0,7574
3	904	98	0,010841	17,0	17,6	0,7515
5	1503	449	0,029874	18,5	20,0	0,7514
6	1499	392	0,026151	21,0	22,8	0,7521
7	1322	408	0,030862	20,5	19,1	0,7521
8	1884	638	0,033864	17,5	16,8	0,7504
9	2360	812	0,034407	17,0	18,6	0,7521
10	1052	329	0,031274	17,5	19,6	0,7528
12	1549	460	0,029697	20,0	22,2	0,7528
13	1598	583	0,036483	20,0	19,0	0,7513
14	2063	659	0,031944	19,5	20,2	0,7513
16	2647	729	0,027541	15,5	13,8	0,7519
17	950	296	0,031158	15,5	15,6	0,7554
19	1598	405	0,025344	17,5	21,8	0,7510
20	1634	523	0,032007	21,0	29,5	0,7519
21	1302	219	0,01682	25,0	27,8	0,7519
22	1595	197	0,012351	25,5	28,0	0,7528
23	2201	535	0,024307	24,5	23,4	0,7528
24	804	67	0,008333	18,0	16,2	0,7528
26	1458	266	0,018244	16,0	12,1	0,7546
27	1469	141	0,009598	13,0	13,6	0,7563
28	1542	335	0,021725	13,5	15,4	0,7563
29	2247	427	0,019003	14,5	16,4	0,7545
30	2236	292	0,013059	14,0	13,8	0,7545
Recuperado		10268				

jul/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	854	171	0,020023	15,5	15,5	0,7545
3	1490	258	0,017315	17,0	18,6	0,7549
4	1355	186	0,013727	22,5	27,8	0,7549
5	1388	291	0,020965	25,5	28,8	0,7549
6	1682	348	0,02069	25,5	28,0	0,7556
7	2083	673	0,032309	25,0	22,4	0,7556
8	1147	224	0,019529	22,5	15,3	0,7575
10	1640	501	0,030549	20,5	14,3	0,7575
11	1767	519	0,029372	16,5	10,4	0,7575
12	1246	425	0,034109	10,5	12,0	0,7584
13	1969	565	0,028695	12,0	17,8	0,7584
14	2227	542	0,024338	12,0	16,0	0,7584
15	937	240	0,025614	13,5	14,8	0,7560
17	1363	415	0,030448	13,5	15,8	0,7560
18	1749	413	0,023613	15,0	15,7	0,7560
19	1409	511	0,036267	18,5	18,8	0,7580
20	1864	405	0,021727	19,0	21,0	0,7555
21	2097	500	0,023844	18,0	20,5	0,7555
22	1021	226	0,022135	17,5	18,6	0,7555
24	1821	331	0,018177	16,0	17,6	0,7555
25	1678	288	0,017163	16,0	15,0	0,7468
26	1256	257	0,020462	15,0	15,8	0,7468
27	1714	277	0,016161	16,0	17,6	0,7564
28	2376	537	0,022601	17,0	11,5	0,7575
29	745	259	0,034765	17,0	14,5	0,7574
31	1930	235	0,012176	19,0	21,8	0,7574
Recuperado		9597				

ago/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	1612	419	0,025993	19,5	23,9	0,7575
2	1251	231	0,018465	18,0	17,1	0,7575
3	1782	449	0,025196	18,0	18,5	0,7586
4	2486	453	0,018222	17,0	16,5	0,7584
5	1246	178	0,014286	15,0	13,5	0,7550
7	1767	432	0,024448	14,0	15,9	0,7550
8	1780	536	0,030112	16,5	20,6	0,7560
9	1467	404	0,027539	21,5	27,2	0,7560
10	1829	516	0,028212	18,0	24,8	0,7527
11	2295	377	0,016427	16,5	15,2	0,7527
12	967	164	0,01696	17,0	20,4	0,7527
14	1739	565	0,03249	22,5	29,5	0,7520
15	1608	509	0,031654	26,5	32,4	0,7520
16	1419	403	0,0284	21,5	17,3	0,7519
17	1753	439	0,025043	18,0	13,4	0,7462
18	2178	330	0,015152	16,5	13,8	0,7462
19	996	164	0,016466	17,0	22,7	0,7477
21	1736	553	0,031855	16,5	13,4	0,7471
22	1618	513	0,031706	17,0	21,6	0,7471
23	1528	502	0,032853	18,0	31,0	0,7465
24	1877	498	0,026532	18,5	22,2	0,7465
25	2278	521	0,022871	18,0	14,5	0,7505
26	1090	167	0,015321	16,5	16,2	0,7505
28	1712	313	0,018283	17,0	17,6	0,7456
29	1566	482	0,030779	18,0	18,3	0,7456
30	1586	278	0,017528	18,0	19,4	0,7465
31	2187	563	0,025743	19,0	21,4	0,7465
Recuperado		10959				

set/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	2162	405	0,018733	17,0	19,2	0,7575
2	1064	162	0,015226	18,0	19,0	0,7575
4	1732	360	0,020785	23,5	32,6	0,7586
5	1813	327	0,018036	26,0	33,6	0,7584
6	2324	389	0,016738	25,0	25,8	0,7550
8	2654	709	0,026714	26,0	33,0	0,7550
9	1319	258	0,01956	26,5	33,8	0,7560
11	1888	472	0,025	27,5	32,2	0,7560
12	1813	334	0,018423	28,0	30,0	0,7527
13	1373	426	0,031027	28,5	29,2	0,7527
14	1842	566	0,030727	29,0	30,7	0,7527
15	966	310	0,032091	27,5	25,2	0,7520
17	980	156	0,015918	25,5	20,6	0,7520
18	1445	375	0,025952	23,5	18,5	0,7519
19	1893	635	0,033545	22,5	23,5	0,7462
21	1953	685	0,035074	20,5	18,8	0,7462
22	974	305	0,031314	19,0	19,4	0,7477
24	1206	226	0,01874	16,5	17,0	0,7471
25	935	308	0,032941	17,0	17,8	0,7471
26	1150	348	0,030261	18,0	21,2	0,7465
27	1247	202	0,016199	18,5	23,7	0,7465
28	1058	350	0,033081	22,5	24,4	0,7505
29	596	159	0,026678	23,0	24,8	0,7505
Recuperado		8467				

out/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	891	336	0,03771	24,0	26,7	0,7599
2	828	317	0,038285	22,0	28,2	0,7599
3	782	294	0,037596	25,5	29,4	0,7599
4	944	354	0,0375	24,0	22,0	0,7595
5	890	264	0,029663	24,5	27,8	0,7595
6	530	116	0,021887	25,5	27,8	0,7595
8	879	312	0,035495	22,0	19,4	0,7584
9	1266	451	0,035624	25,0	31,0	0,7584
10	1831	545	0,029765	24,0	25,6	0,7576
11	2140	841	0,039299	22,0	21,4	0,7576
13	1464	566	0,038661	23,0	23,5	0,7592
15	1280	405	0,031641	22,0	22,2	0,7580
16	526	271	0,051521	21,0	21,9	0,7580
17	1073	417	0,038863	22,5	23,7	0,7614
18	1422	522	0,036709	25,0	26,6	0,7578
19	1964	678	0,034521	27,0	29,6	0,7578
20	973	312	0,032066	29,5	32,0	0,7589
22	1429	516	0,036109	27,5	25,7	0,7589
23	1059	359	0,0339	24,5	23,4	0,7578
24	1075	395	0,036744	25,5	26,3	0,7578
25	1175	602	0,051234	27,0	31,4	0,7581
26	1322	436	0,03298	29,5	31,8	0,7581
27	954	240	0,025157	28,5	28,8	0,7588
29	1421	236	0,016608	25,0	22,8	0,7588
30	1504	463	0,030785	23,5	24,3	0,7578
31	2081	750	0,03604	24,0	30,8	0,7578
Recuperado		10998				

nov/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	1548	416	0,026873	24,0	25,2	0,7599
3	1144	393	0,034353	24,5	24,8	0,7599
5	1585	423	0,026688	23,5	23,1	0,7599
6	1204	415	0,034468	24,0	25,8	0,7595
7	1225	450	0,036735	27,5	31,7	0,7595
8	1455	674	0,046323	30,5	35,0	0,7595
9	1782	579	0,032492	30,0	29,2	0,7584
10	862	248	0,028777	28,0	25,5	0,7584
12	1441	254	0,017627	24,0	22,3	0,7576
13	1767	618	0,034975	24,5	30,0	0,7576
14	2071	556	0,026847	24,5	24,0	0,7592
17	1112	285	0,025629	25,5	31,0	0,7580
19	1420	583	0,041056	25,0	28,0	0,7580
20	1337	396	0,029619	26,0	31,5	0,7614
21	1251	534	0,042686	26,0	27,6	0,7578
22	1510	562	0,037219	27,0	29,2	0,7578
23	1774	640	0,036077	28,5	33,0	0,7589
24	951	438	0,046057	27,0	23,6	0,7589
27	1287	469	0,036441	26,0	27,6	0,7578
28	1180	522	0,044237	25,5	26,6	0,7578
29	1589	521	0,032788	26,0	27,5	0,7581
30	1947	654	0,03359	25,0	27,2	0,7581
Recuperado		10630				

jan/08

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
2	1465	452	0,030853	29,0	34,2	0,7599
3	1224	224	0,018301	31,0	35,7	0,7599
4	1583	480	0,030322	30,0	31,7	0,7599
5	2543	719	0,028274	30,0	30,2	0,7595
6	1173	207	0,017647	29,5	30,0	0,7595
8	1541	424	0,027515	31,0	34,6	0,7595
9	1291	383	0,029667	32,5	35,3	0,7584
10	1454	426	0,029298	35,0	37,5	0,7584
11	1913	376	0,019655	33,0	29,0	0,7576
12	2277	641	0,028151	27,5	27,7	0,7576
13	1123	198	0,017631	27,5	28,7	0,7592
15	1598	310	0,019399	29,5	33,4	0,7580
16	1490	278	0,018658	28,5	32,8	0,7580
17	1507	470	0,031188	27,5	27,4	0,7614
18	1747	555	0,031769	28,0	30,2	0,7578
19	2111	683	0,032354	25,5	24,7	0,7578
20	1090	129	0,011835	25,0	27,2	0,7589
22	1581	485	0,030677	26,5	28,7	0,7589
23	1372	273	0,019898	26,5	28,6	0,7578
24	1309	363	0,027731	28,0	31,2	0,7578
25	2115	615	0,029078	28,0	30,2	0,7581
26	2144	611	0,028498	27,0	28,6	0,7581
27	1124	329	0,02927	27,0	30,0	0,7581
29	1483	410	0,027647	28,5	31,2	0,7589
30	1464	192	0,013115	26,0	25,0	0,7602
31	2004	615	0,030689	24,0	23,8	0,7602
Recuperado		10848				

dez/07

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	829	309	0,037274	27,0	28,1	0,7599
3	1491	511	0,034272	28,0	29,6	0,7597
4	1298	455	0,035054	31,0	34,6	0,7597
5	1204	498	0,041362	30,0	27,8	0,7592
6	1479	487	0,032928	28,0	26,4	0,7615
7	1819	663	0,036449	28,0	29,8	0,7612
8	892	276	0,030942	28,5	32,5	0,7612
10	1553	664	0,042756	31,0	35,4	0,7615
11	1545	502	0,032492	28,5	23,9	0,7615
12	1018	277	0,02721	26,0	26,4	0,7615
13	1690	518	0,030651	27,5	29,6	0,7608
14	1942	488	0,025129	28,5	32,3	0,7611
15	915	171	0,018689	28,5	32	0,7611
18	1422	564	0,039662	28,0	31,2	0,7611
19	1554	606	0,038996	28,0	29	0,7603
20	2074	484	0,023337	28,5	29,6	0,7603
21	2653	1216	0,045835	31,0	32,4	0,7602
22	1612	490	0,030397	32,5	34,3	0,7578
24	2132	751	0,035225	33,5	35	0,7578
26	2267	820	0,036171	33,0	34,6	0,7578
27	2107	767	0,036402	31,0	31,9	0,7514
28	2557	990	0,038717	32,0	32,8	0,7514
29	924	574	0,062121	31,5	30,2	0,7578
31	1532	521	0,034008	30,0	32,5	0,7578
Recuperado		13602				

fev/08

DIA	carregado (m3)	recuperado (l)	%	Tmed gas (°C)	Tmed dia (°C)	Densidade (kg/l)
1	2036	886	0,043517	24,0	26,4	0,7599
3	2610	1096	0,041992	24,5	25,2	0,7597
4	1212	302	0,024917	26,5	27,8	0,7597
6	1596	833	0,052193	29,5	32,7	0,7592
7	1348	748	0,05549	31,5	34,4	0,7615
8	1427	445	0,031184	32,0	34,0	0,7612
9	1924	828	0,043035	31,5	31,8	0,7612
10	2203	600	0,027236	30,0	30,8	0,7615
11	886	382	0,043115	28,0	22,4	0,7615
13	1567	390	0,024888	26,0	28,4	0,7615
14	1540	673	0,043701	28,5	31,5	0,7608
15	1319	506	0,038362	30,5	32,0	0,7611
16	1807	610	0,033758	29,0	28,8	0,7611
17	2224	1220	0,054856	26,0	31,4	0,7611
18	993	313	0,031521	28,0	30,0	0,7603
20	1400	523	0,037357	27,5	29,8	0,7603
21	1538	676	0,043953	28,5	31,2	0,7602
22	1414	846	0,05983	28,0	30,6	0,7578
23	2300	1306	0,056783	29,0	30,0	0,7578
24	2603	1386	0,053246	29,5	30,2	0,7578
Recuperado		14569				



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)