

# PRÊMIO GLP DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA

Edição 2017



Metodologia de quantificação de emissão de COV (compostos orgânicos voláteis) oriundas do sistema de envase de GLP

# PRÊMIO GLP DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA

Edição 2017

Participantes:

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello

Liquigás Distribuidora S.A.

Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A.

Categoria:

Meio Ambiente

Título:

Metodologia de quantificação de emissão de COVs (compostos orgânicos voláteis) oriundas do sistema de envase de GLP

Autores:

Caroline Martins Santana (Liquigás)

Daniella Lira (Liquigás)

Leonardo da Silva Ribeiro (SMS Corporativo - Petrobras)

Luciana Neves Loureiro (CENPES - Petrobras)

Maria Angélica Carmona da Motta Resende (CENPES - Petrobras)

Sueli Akemi Hatimondi (UO-ES - Petrobras)

## Sumário

1	Breve histórico da empresa / profissional .....	5
2	Problemas e Oportunidades.....	6
3	Plano de Ação.....	13
4	Objetivos .....	13
5	Metas e Estratégias.....	13
5.1	Centro Operativo de Osasco .....	13
5.2	Centro Operativo de Barueri.....	14
5.3	Centro Operativo de Paulínia.....	15
5.4	Metodologia.....	16
6	Implementação .....	18
7	Indicadores de desempenho .....	23
7.1	Análise Comparativa para Centro Operativo de Paulínia: bicos original e BG- 13 26	
7.2	Análise comparativa: Centros Operativos de Osasco e de Barueri .....	27
8	Considerações finais.....	29
9	Referências.....	30

## Resumo

O inventário de emissões atmosféricas constitui um instrumento fundamental para a gestão das emissões atmosféricas, uma vez que defini as atividades poluidoras, fornece informações sobre as características das fontes e defini sua magnitude. Sua importância também é dada por ser parte integrante das documentações exigidas pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) nos processos solicitação de licenças ambientais de novos empreendimentos e de ampliação de existentes.

A Liquigás Distribuidora S.A. requereu as licenças ambientais para ampliação de sua unidade localizada em Paulínia e para seu novo empreendimento em Barueri, construída para substituir a instalação desativada de Osasco.

As emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) decorrentes de processo de envase de GLP representam 38% do total das emissões atmosféricas das atividades desenvolvidas por estes COs, de maneira que se torna um processo importante para as ações de minimização.

Nos Centros Operativos (COs) de Barueri e de Paulínia, foram adotadas soluções que mostraram ser capazes de reduzir visivelmente essas emissões dos processos de envase.

No entanto, a CETESB requereu comprovação dessa eficiência através de medição. Por não terem sido identificados métodos específicos para este tipo de aferição durante operação de envase, foi proposta a adaptação de uma metodologia existente e testada com realização de medições.

Apesar de considerar que a adaptação ao método 21 da EPA (*United States Environmental Protection Agency*) mostra-se pouco adequada para a medição de emissões fugitivas de COV no envase de botijões (por não se conseguir obter uma uniformidade nos resultados), as análises qualitativa e quantitativa dos resultados apontaram uma tendência de redução das emissões atmosféricas.

Todos os resultados foram submetidos à análise da CETESB e auxiliaram no processo de obtenção das licenças ambientais.

# 1 Breve histórico da empresa / profissional

## Liquigás Distribuidora S.A.

A Liquigás Distribuidora S.A. é uma sociedade anônima de capital fechado que atua no engarrafamento, distribuição e comercialização de Gás Liquefeito de Petróleo, também conhecido como GLP. Está presente em 23 estados brasileiros (exceto Amazonas, Acre e Roraima), o que representa uma ampla cobertura nacional e constitui uma vantagem competitiva da Empresa.

A história da Liquigás começou na Itália, pouco antes da Segunda Guerra Mundial. Foi uma das pioneiras na exploração comercial do Gás Liquefeito de Petróleo – Gás LP, para o uso doméstico. Em 1954, em São Paulo, foi constituída a Liquigás do Brasil. Na década de 70, a crise mundial do petróleo que afetava os países cancelou grandes investimentos e gerou modificações estruturais. A Liquigás do Brasil adquiriu a Heliogás do grupo Motecatini. Em 1981, a Agip Petroli - multinacional italiana pertencente ao Grupo ENI (Ente Nazionale Idrocarburi) comprou a Liquigás do Brasil, transformando-a em Agip Liquigás. Em 1984, em sociedade com outra distribuidora de GLP, a Agip Liquigás, constituiu a Novogás – Cia Nordestina de Gás, atuando no nordeste do país. Em 1990, a Novogás expandiu sua área de atuação, adquirindo a Tropigás, que já atuava no norte do país. A partir de 1997, a Agip Liquigás passou a ser a única acionista, assumindo o controle efetivo das duas marcas: Novogás e Tropigás. Em dezembro de 2000, a Agip Liquigás mudou sua denominação social para Agip do Brasil S.A.. Em agosto de 2004, a Petrobras Distribuidora S.A – BR, subsidiária integral da empresa Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras, oficializou a compra da Agip do Brasil S.A., que passou a utilizar provisoriamente a denominação social de Sophia do Brasil S.A. A partir de 1º de janeiro de 2005, a empresa começou a atuar no mercado como Liquigás Distribuidora S.A. A partir de julho de 2009, opera sob a bandeira única “Liquigás”. As marcas Tropigás e Novogás, anteriormente usadas nas regiões Norte e Nordeste, foram substituídas. A unificação das marcas teve como objetivo tornar a imagem da Companhia ainda mais conhecida e confiável do público, ao reforçar os conceitos de modernidade e compromisso com a qualidade e segurança conferidos pelo endosso Petrobras à marca da Liquigás. Em novembro de 2012, após uma reorganização societária, passou a ser subsidiária direta da Petrobras S.A.

Desde a integração ao Sistema Petrobras, a Liquigás consolidou sua liderança no mercado de botijões de 13 kg - os mais usados em residências para o cozimento de alimentos - e sua posição como uma das maiores distribuidoras de GLP no país. Conta atualmente com aproximadamente 3250 funcionários.

Atende mensalmente em torno de 8 milhões de consumidores residenciais, com soluções que abrangem variados tamanhos de embalagens, como os botijões de 8 e 13 kg para o gás de uso doméstico (Área de GLP Envasado). Fornece produtos e serviços sob medida aos mais diversos setores da indústria, comércio, agricultura, pecuária, aviários, condomínios, hotéis, entre outros (Área de GLP Granel).

A Liquigás conta com 23 Centros Operativos (COs), 19 Depósitos, 1 Base de Armazenagem, 4 unidades de envasamento em terceiros, uma rede com aproximadamente 5 mil revendedores autorizados e a Sede, na cidade de São Paulo (SP).

## Petrobras

Criada em 3 de outubro de 1953 pelo então presidente Getúlio Vargas, a companhia vem, desde então, contribuindo sistematicamente para o desenvolvimento do país. Do salto tecnológico que representou a exploração em águas profundas à descoberta das imensas reservas de óleo e gás na camada pré-sal, passando pela conquista da autossuficiência, a Petrobras impulsiona o crescimento do país por mais de seis décadas.

Uma história escrita dia a dia pelo empenho de sua força de trabalho, habituada a superar desafios, e que se confunde, desde o início, com a história do país e dos brasileiros. Afinal, foi uma campanha popular iniciada em 1946 – “O petróleo é nosso” – que resultou no surgimento da Petrobras sete anos depois.

## CENPES

O Centro de Pesquisas & Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) é um centro de P&D cativo da Petrobras e está entre os maiores do mundo no desenvolvimento de pesquisa aplicada à indústria de energia. Criado em 1963, para impulsionar o crescimento da Companhia no cenário mundial, o CENPES tem como missão prover e antecipar soluções tecnológicas, com visão de inovação e sustentabilidade, que suportem o Sistema Petrobras.

Conta com unidades-piloto, mais de 200 laboratórios, um Núcleo de Visualização Colaborativa e ambientes para desenvolvimento de estudos e projetos com simulação tridimensional, o CENPES é responsável pelas atividades de pesquisa e desenvolvimento e gestão de tecnologia da companhia.

## **2 Problemas e Oportunidades**

Segundo a Norma Técnica CETESB L1.011, de 1978, emissão atmosférica é a descarga de substâncias e/ou energia no ar. A energia aparece na forma, por exemplo, de ruído ou radiação. As substâncias (foco deste material) aparecem na forma de gases, poeiras, fumos, névoas, odor, fumaça e/ou vapores. A depender do modo como são liberadas para a atmosfera, as emissões podem ser classificadas em emissões: pontuais, móveis, fugitivas e evaporativas.

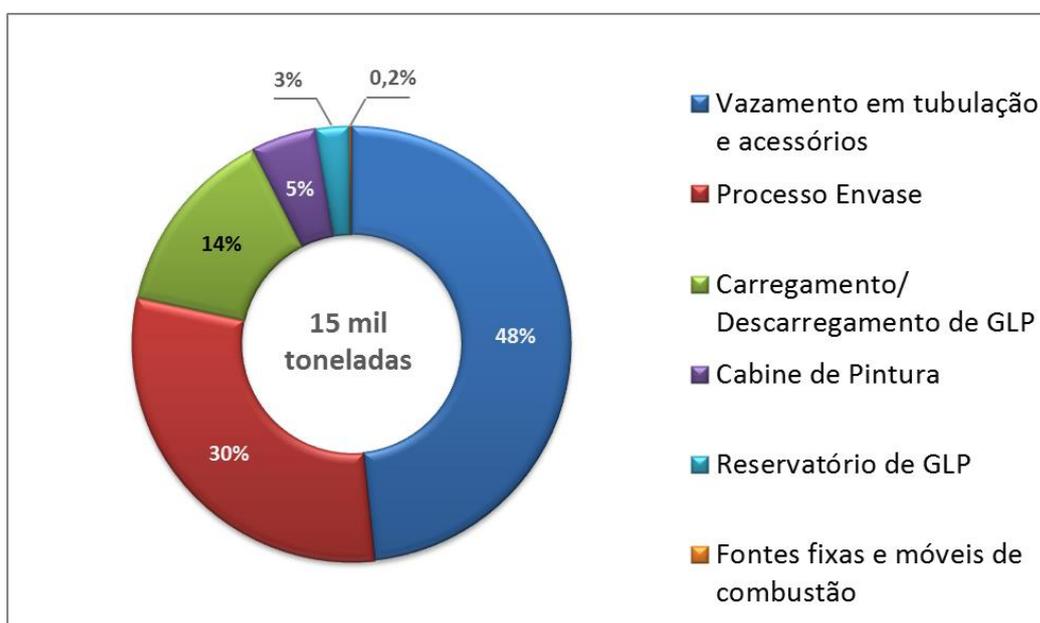
Os poluentes regulamentados são aqueles com padrões de qualidade do ar definidos por legislação (CONAMA 03/90, para o Brasil). Em São Paulo, há um decreto complementar (Decreto nº 59.113 de 2013), que determina os poluentes regulamentados para este Estado, sendo eles: material particulado MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, monóxido de carbono, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio e ozônio. Há ainda os parâmetros auxiliares que são apenas monitorados em áreas ou situações específicas, a critério da agência ambiental: chumbo no material particulado, partículas totais em suspensão e material particulado em suspensão na forma de fumaça. Os poluentes regulados foram assim selecionados em função da frequência de ocorrência e dos efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente (CETESB, 2017).

Apesar dos compostos orgânicos voláteis (COV) não serem poluentes regulamentados, sua emissão deve ser acompanhada, pois eles participam de reações fotoquímicas na

atmosfera formando ozônio troposférico <sup>1</sup>(na camada mais próxima do solo). É importante ressaltar que o ozônio na estratosfera filtra os raios ultravioletas (UV) nocivos provenientes do sol antes que esses possam atingir a superfície terrestre, causando danos aos seres humanos e a outras formas de vida. Contudo, quando presente em maiores concentrações na camada troposférica, o ozônio torna-se prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana (EPA, 17).

Altos níveis de ozônio troposférico têm ocorrido em muitas áreas urbanas no mundo, originando episódios de poluição atmosférica.

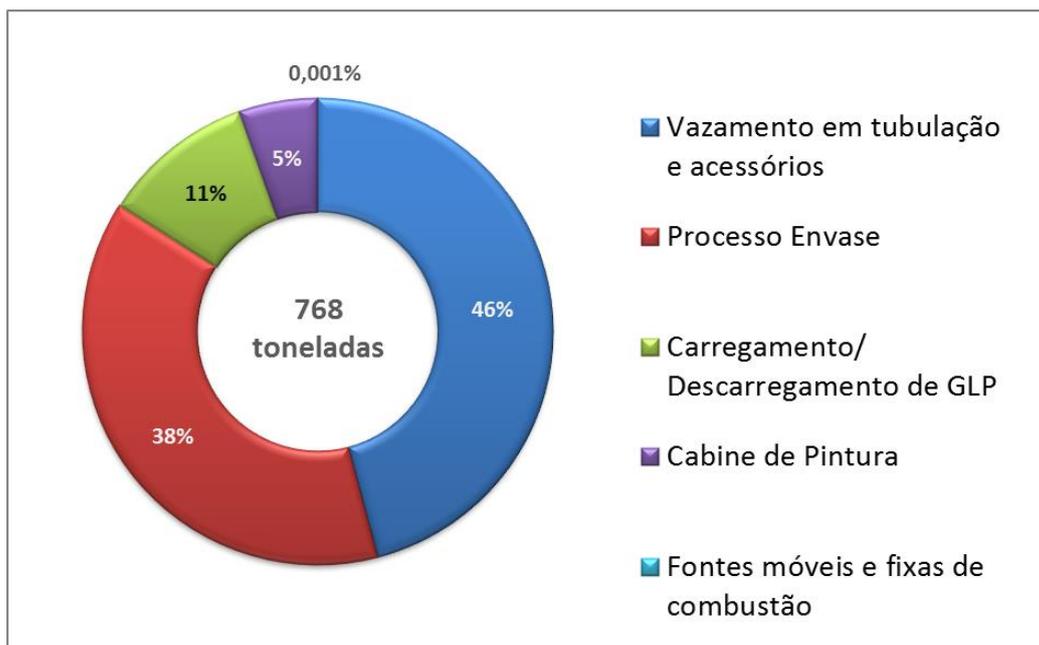
Nesse contexto, a Liquigás identificou em seus processos aqueles que contribuem para as emissões atmosféricas. As principais fontes de emissões estão associadas a processos de envase, repintura de botijões e cilindros, a movimentação e armazenamento do GLP granel e também a vazamentos em dispositivos e acessórios de tubulação de suas instalações. A Figura 1 apresenta as emissões de COV na Liquigás no ano de 2016, por fonte.



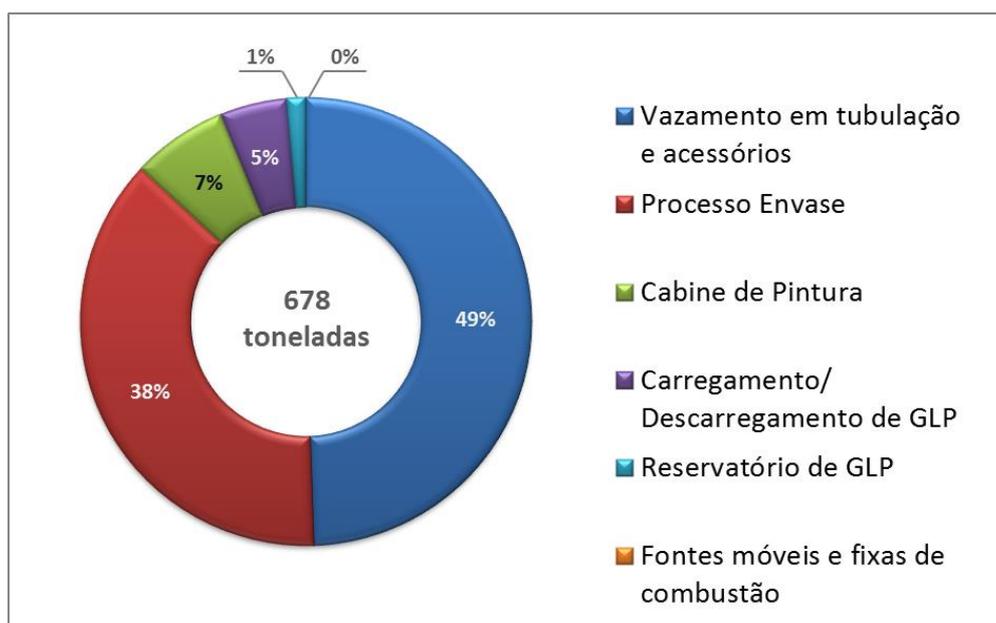
**Figura 1 – Emissões de COV na Liquigás, no ano de 2016, por fonte (Fonte: Sistema de Emissões Atmosféricas – SIGEA, Inventário de 2016).**

A Figura 2 e a Figura 3 apresentam as emissões de COV dos seus COs localizados em Paulínia e em Barueri, respectivamente, no ano de 2016, por fonte.

<sup>1</sup> O ozônio é um poluente secundário, isto é, não é diretamente emitido pelas fontes de emissão e sim formado na atmosfera como resultado de reações químicas (fotoquímicas) envolvendo os poluentes primários (óxidos de nitrogênio e COV).



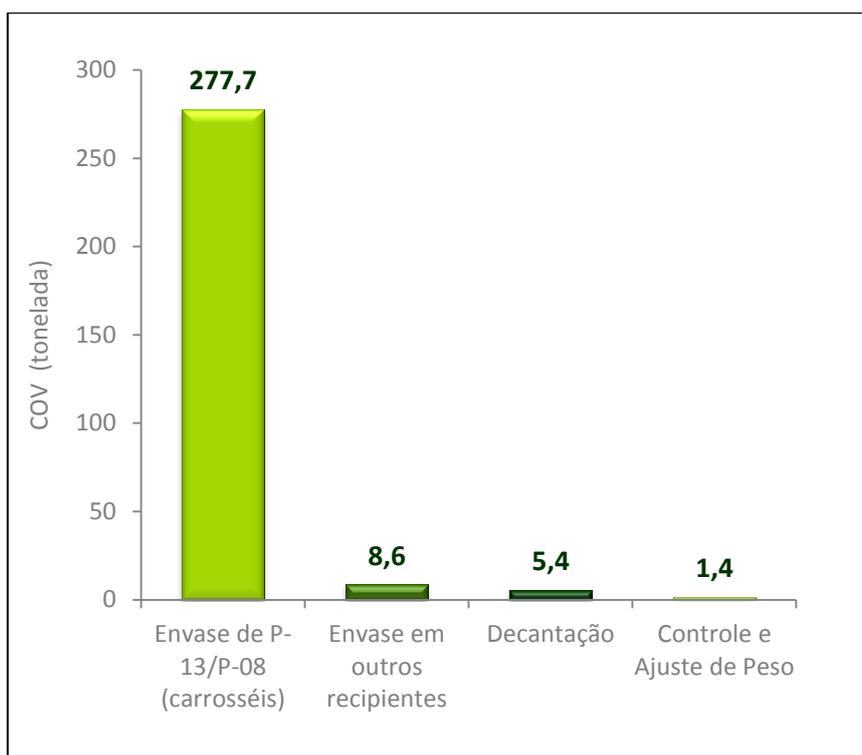
**Figura 2 – Emissões de COV no CO de Paulínia, no ano de 2016, por fonte (Fonte: Sistema de Emissões Atmosféricas – SIGEA, Inventário de 2016).**



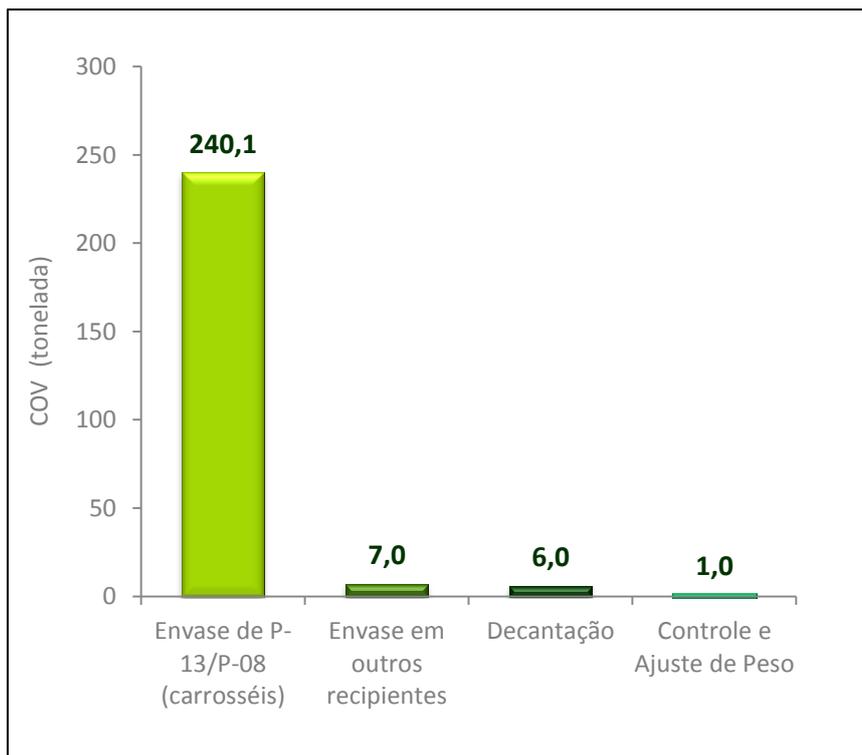
**Figura 3 – Emissões de COV no CO de Barueri, no ano de 2016, por fonte (Fonte: Sistema de Emissões Atmosféricas – SIGEA, Inventário de 2016).**

Através das Figura 1, Figura 2 e Figura 3, observa-se que o processo de envase contribui de maneira significativa no inventário da Liquigás Distribuidora S.A., tanto no âmbito global (representando 30% do total das emissões), quanto no âmbito local (contribuindo com 38% do total das emissões).

As emissões do processo de envase são as originadas pela fuga de GLP decorrente dos repetidos acoplamentos/desacoplamentos no envase de botijões e cilindros e dos procedimentos de controle e ajuste de peso e decantação. As Figura 4 e Figura 5 trazem a distribuição das emissões do processo de envase para os COs de Paulínia e de Barueri, respectivamente. Verifica-se que as emissões provenientes do envase de recipientes P-13 e P-08 sobressaem consideravelmente frente às demais fontes de processo de envase, representando 95% das emissões totais.



**Figura 4 – Emissões de COV, do C O de Paulínia, originadas nos processos de envase, no ano de 2016 (Fonte: Sistema de Emissões Atmosféricas – SIGEA, Inventário de 2016).**



**Figura 5 – Emissões de COV, do CO de Barueri, originadas nos processos de envase, no ano de 2016 (Fonte: Sistema de Emissões Atmosféricas – SIGEA, Inventário de 2016).**

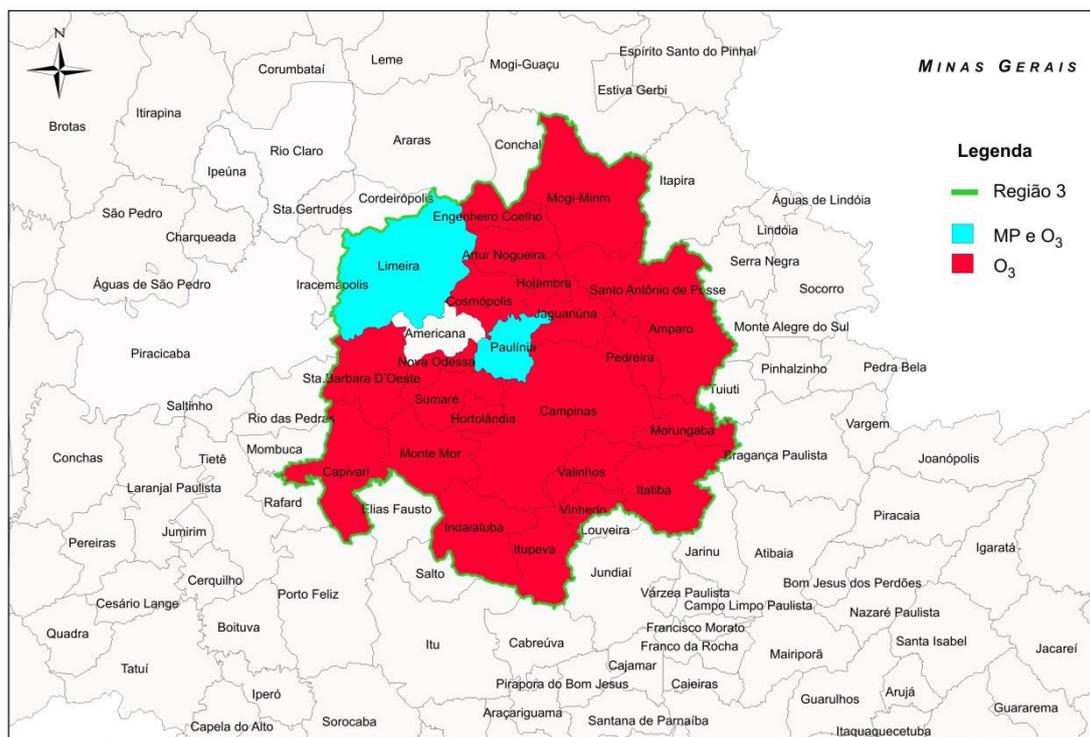
Os municípios de Barueri e Paulínia, onde se localizam os COs, são regiões de interesse ambiental em termos de poluição atmosférica e estão inclusos nas Regiões de Controle 1 e 3 definidas pela CETESB (2014). A definição das Regiões de Controle foi baseada nos dados das estações de monitoramento da qualidade do ar classificadas como “>M1”, que representam as áreas críticas em “Não Atendimentos” da qualidade do ar. Para cada uma das sete regiões de controle, a CETESB apresentou um Plano de Controle de Emissões.

A Região de Controle 1 (Figura 6) é composta basicamente por um grupo de municípios da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) situado no entorno da cidade de São Paulo. Apenas os municípios de Araçariguama e São Roque não são pertencentes à RMSP e foram incluídos nesta Região de Controle, em função de sua proximidade e da existência de fontes potenciais importantes de emissão industrial. A região caracteriza-se por ser fortemente urbanizada (maior concentração populacional do Estado de São Paulo) e pela intensa atividade industrial. Na Região de Controle 1, foram definidas metas de redução para o material particulado (MP) e o ozônio (O<sub>3</sub>). Portanto, é necessário adotar ações de controle para reduzir as emissões dos precursores de O<sub>3</sub>, que são os compostos orgânicos voláteis (exceto metano) e óxidos de nitrogênio (CETESB, 2014).



**Figura 6 - Região de Controle 1 – São Paulo (Legenda: O<sub>3</sub>: Ozônio; MP: Material Particulado)**  
(Fonte: CETESB, 2014, PREFE)

A Região de Controle 3 (Figura 7) é formada pelos municípios que compõem a Região Metropolitana de Campinas e alguns nas proximidades, com exceção de Americana, que não integra essa região devido ao monitoramento que é realizado na estação do município. A região caracteriza-se por uma intensa atividade industrial, com destaque ao Polo Petroquímico de Paulínia, e uma urbanização crescente. Na Região de Controle 3, o poluente a ser reduzido é o ozônio. Portanto, é necessário adotar ações de controle para reduzir as emissões de seus precursores. Nesta mesma região, os municípios de Paulínia e Limeira também têm ações específicas para o controle de emissões de material particulado (CETESB, 2014).



**Figura 7 - Região de Controle 3 – Paulínia (Legenda: O<sub>3</sub>: Ozônio; MP: Material Particulado)**  
(Fonte: CETESB, 2014, PREFE)

Em decorrência da preocupação do governo com os níveis de emissão atmosférica, o Decreto nº 59.113 (Estado de São Paulo, 2013), em seu artigo 12, estabeleceu limites máximos de emissões para novos empreendimentos e ampliações dos existentes.

Sendo assim, para fins de Licenciamento Ambiental das unidades da Liquigás localizadas em Paulínia e em Barueri, fez-se necessária a procura por mecanismos para a minimização das emissões de COV, precursores de formação de O<sub>3</sub>, oriundas de suas atividades, especialmente do processo de envase.

Na unidade de Paulínia, os bicos de enchimento dos carrosséis de envase existentes foram trocados por novos bicos, denominados BG-13 e desenvolvidos pela Photon Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda (Longo, 2014). Por sua vez, na unidade de Barueri, construída para substituir a instalação desativada de Osasco, os novos carrosséis adquiridos da empresa Kosan Crisplant já dispunham de tecnologia de minimização de emissões de GLP para a atmosfera (ITSEMAP, 2015). Ambas as soluções são capazes de reduzir visivelmente a emissão de COV quando comparadas às instalações originais.

Para efeito de cálculo do inventário das emissões dessas unidades, foi considerada uma eficiência mínima de abatimento das emissões de 80%, nível garantido por ambos os fornecedores. No entanto, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) requereu comprovação dessa eficiência através de medição, utilizando de preferência metodologia reconhecida internacionalmente. Por não terem sido identificados métodos

específicos para este tipo de aferição durante operação de envase, foi proposta a adaptação de uma metodologia existente e testada com realização de medições.

### 3 Plano de Ação

O plano de ação traçado consistiu em:

- Desenvolvimento de adaptação de metodologia, tendo como base o Método 21 da EPA (*United States Environmental Protection Agency*), para aferição da eficiência de controles de emissões atmosféricas para sistemas de envase;
- Aplicação da metodologia proposta no monitoramento das emissões nos COs de Barueri, Osasco e Paulínia;
- Aquisição e tratamento dos dados obtidos no monitoramento;
- Submissão dos resultados ao órgão ambiental;
- Obtenção das licenças ambientais.

### 4 Objetivos

Objetivo geral: obter as licenças prévias, de instalação e de operação para ampliação das atividades dos COs de Paulínia e do novo empreendimento em Barueri.

Objetivos específicos:

1. Propor uma adaptação do método 21 da EPA para a realização medições instantâneas de concentração de COV das emissões fugitivas durante as operações de envase de botijões com GLP, utilizando um analisador de vapores de hidrocarbonetos portátil (modelo TVA-1000B).
2. Realizar avaliação, através da metodologia proposta:
  - bico de enchimento original e o BG-13 instalado no CO de Paulínia.
  - bicos de enchimento do novo CO de Barueri e do CO de Osasco (desativado)
3. Fazer uma análise comparativa, além de apreciar o ganho ambiental após a instalação das soluções para a minimização das emissões atmosféricas.

### 5 Metas e Estratégias

Visando avaliar as emissões fugitivas de COV, foram realizadas medições nos COs de Paulínia, Barueri e Osasco (desativada). Nos itens a seguir, é apresentado um breve descritivo de cada instalação.

#### 5.1 Centro Operativo de Osasco

O CO de Osasco, já desativado, tinha como atividades a armazenagem, o envase e a distribuição de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), propano e butano nas formas granel e envasado em botijões.

O enchimento de recipientes transportáveis de GLP ocorria no galpão de engarrafamento, conforme apresentado em destaque na Figura 8. Dois carrosséis eram utilizados para o enchimento de botijões de 13 e 8 kg de GLP (P13 e P8, respectivamente). Cada carrossel dispunha de 30 balanças de enchimento, dispostas de forma circular e ajustadas manualmente de acordo com a tara de cada botijão.

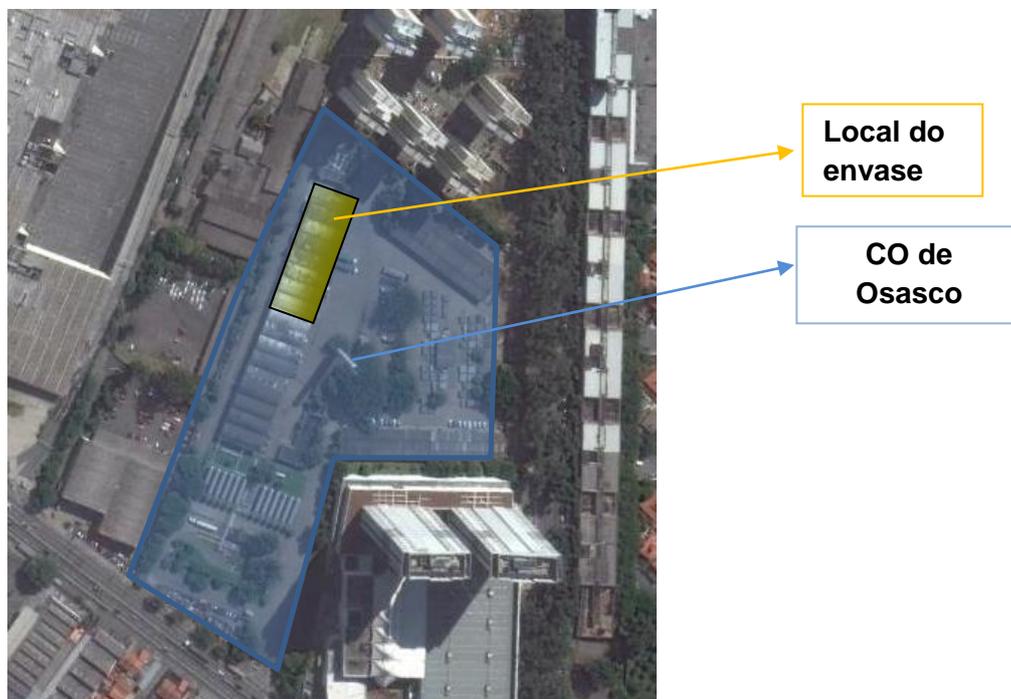


Figura 8 - Foto aérea do CO de Osasco (desativado)

## 5.2 Centro Operativo de Barueri

O CO de Barueri, construído para substituir o CO de Osasco, conta com 2 sistemas do tipo carrossel para o envase dos recipientes P13 e P8. Cada sistema possui 48 postos de enchimento. O sistema é totalmente automatizado, desde a digitação da tara do recipiente até o sistema de controle de peso. Para viabilizar o licenciamento ambiental em Barueri, os novos carrosséis de envase dos botijões P13 e P8 são dotados de mecanismo de minimização de emissões fugitivas.

De acordo com o fabricante dos carrosséis instalados em Barueri - Kosan Crisplant do Brasil, o escape de GLP para atmosfera é menor que 1 (um) grama por botijão devido à purga de nitrogênio realizada no momento que antecede as desconexões dos bicos de envase.

O ciclo de envase consiste das fases de engate do bico de injeção, envase propriamente dito e desengate. Na fase de engate, a cabeça de enchimento conecta-se à válvula do botijão, estabelecendo a completa vedação entre os componentes. O envase ocorre quando a válvula de admissão de GLP é aberta, permitindo o fluxo do gás para dentro do botijão. Quando a quantidade desejada de GLP dentro do botijão é atingida, conforme indicação por balanças ao longo do carrossel, a válvula de admissão de gás é fechada. Neste momento, um pequeno volume de nitrogênio é injetado na cabeça de enchimento com uma pressão levemente superior à do produto, forçando o GLP

remanescente a fluir para dentro do botijão. A cabeça de enchimento é desconectada imediatamente após esta operação. Com isso, as emissões fugitivas de COV para a atmosfera são reduzidas.



**Figura 9 - Foto aérea do CO de Barueri**

### **5.3 Centro Operativo de Paulínia**

A operação de enchimento dos botijões é realizada em galpão, destacado em amarelo na Figura 10, composto por 2 carrosséis de envase, conforme ilustrado na Figura 11.

Cada carrossel possui 30 postos de enchimento de botijões com GLP. Cada botijão é alocado em um determinado posto de enchimento e o bico é engatado automaticamente. O desengate ocorre quando o botijão atinge um determinado peso, sendo o mesmo liberado para as demais etapas do processo.



**Figura 10 - Foto aérea do CO de Paulínia**



**Figura 11 - Carrossel de envase de botijões com GLP do CO de Paulínia.**

## **5.4 Metodologia**

A metodologia adotada considerou uma adaptação do Método 21 da EPA, tendo sido seguidas as seguintes etapas:

- a) Escolha do método de detecção e do equipamento de medição de COV:

O método de detecção escolhido foi o de ionização de chama (FID, acrônimo do inglês *Flame Ionization Detection*), pois o mesmo possui alta sensibilidade a

vapores de hidrocarbonetos (incluindo o metano), além de ser relativamente estável e ter boa repetibilidade nas medições.

O TVA-1000B, equipamento de medição selecionado para o presente trabalho, possui outro detector acoplado, o PID (*Photoionization Detector*, ou detector de fotoionização), porém o mesmo é mais adequado para medições de hidrocarbonetos aromáticos, insaturados e clorados, além de alguns compostos inorgânicos.

O analisador portátil TVA-1000B mede a concentração de hidrocarbonetos totais (HCT). No entanto, considerando-se a natureza do gás analisado (GLP), pode-se assumir no estudo que o valor de HCT é igual ao de HCNM (hidrocarbonetos não metano) e aproximadamente igual ao de COV.

- b) Calibração do equipamento (zero e *span*) no início de cada dia de trabalho, utilizando cilindros contendo ar sintético e uma mistura de metano e propano 1000 ppm (50% metano e 50% propano).
- c) Monitoramento da concentração de *background* do local antes do início das medições.
- d) Medição da concentração de COV junto à conexão entre o bico de enchimento e a válvula do botijão, a uma distância definida (20 cm). Esta distância foi garantida por um suporte desenvolvido pela Liquigás.
- e) Compilação dos dados obtidos e apresentação dos resultados.

As medições foram feitas no ponto de conexão entre o bico de enchimento e a válvula do botijão.

Nos COs objetos deste estudo, em operação normal, tanto a base que apoia o botijão quanto o bico injetor de GLP giram conjuntamente. Cada botijão é alocado em determinado posto de enchimento e o bico é engatado automaticamente, nos casos de Barueri e Paulínia ou manualmente, no caso de Osasco. Durante as medições de concentração de COV, os respectivos carrosséis foram retirados de operação normal e cada medição foi feita a partir do envase do botijão, em uma posição fixa (operação manual e como o carrossel parado).

Durante as medições, de forma a padronizar a posição da sonda do TVA-1000B em relação à válvula do botijão foi desenvolvido um suporte, conforme mencionado anteriormente e visualizado na Figura 12, tendo o mesmo permitido o ajuste da distância em 20 centímetros e angulação de 45° com a linha horizontal. A sonda foi fixada ao suporte com o auxílio de dois lacres plásticos, e a distância do botijão ajustada através de parafusos instalados na base do suporte. Além disso, os botijões testados tiveram os anéis *o-rings* trocados por novos, visando eliminar o efeito dessa variável sobre as medições.



**Figura 12 - Suporte para a sonda do analisador TVA-1000B**

O método EPA 21 utiliza um analisador de gases portátil para determinação de COV, com características apropriadas, intrinsecamente seguro para operação em atmosferas explosivas e cuja calibração é feita em função do fluido a ser medido. O Método EPA 21 permite determinar se o equipamento está ou não vazando dentro do limite de vazamento<sup>2</sup> pré-estabelecido. A unidade de medida é ppmv (parte por milhão em volume), conforme pode ser visto no visor do TVA. Para medição da taxa de emissão seria necessário enclausurar o flange ou outro dispositivo, procedimento este nem sempre possível. Dessa forma, a EPA desenvolveu vários estudos para estabelecer correlações entre o valor em ppmv medido pelo analisador, e a vazão mássica (kg/h), de forma a evitar o procedimento de enclausuramento dos equipamentos (Environ Científica, 2014).

No método original, a medição é feita posicionando-se a sonda diretamente na superfície dos acessórios (válvula, selos de bombas e de compressores, flanges, conexões etc). em pontos passíveis de vazamento, ou conforme orientação do método para cada tipologia. Para cada acessório, move-se a sonda do analisador e rastreiam-se os pontos para obter-se a máxima resposta de vazamento, a qual é registrada caso a leitura de medição for maior que o limite de vazamento definido.

A adaptação do método consiste em sempre manter a sonda estática a uma distância pré-determinada, de forma a garantir que a chama do FID não se apague, visto que a emissão, no caso do envase, é uma descarga momentânea e elevada, especialmente na fase de desacoplamento do bico à válvula do botijão.

## 6 Implementação

As medições foram realizadas no dia 21 de maio de 2015 na Unidade de Paulínia, no dia 5 de abril de 2016 na Unidade de Osasco e no dia 06 de abril de 2016 na Unidade de Barueri.

Todas as medições foram realizadas com o acompanhamento da Engenheira Lígia Cristina Gonçalves de Siqueira, do Setor de Avaliação de Impactos Atmosféricos da CETESB, tendo sido seguido o seguinte roteiro:

→ Baterias de medição no CO de Paulínia:

<sup>2</sup> Concentração de COV acima da qual o acessório/componente deverá sofrer intervenção. Normalmente definido na licença ambiental. Costuma variar de 1.000 a 10.000 ppmv.

1ª bateria de medições: 15 medições válidas (total de 17 medições) no posto de enchimento 9, com o bico original;  
2ª bateria de medições: 15 medições válidas (total de 16 medições) no posto de enchimento 7, com o bico BG-13;  
Ambas as baterias foram realizadas durante o período de paralisação da produção, das 11h00 às 12h35, sem o movimento de rotação do carrossel 1;

- Bateria de medição no CO de Osasco:  
15 medições válidas (total de 18 medições), com o carrossel sem movimento de rotação e com o restante da planta parada (a planta estava em processo de desativação).
- Bateria de medições no CO de Barueri:  
15 medições válidas (total de 16 medições) com a planta em operação, tendo sido paralisado apenas o movimento de rotação do carrossel em que foi realizada a medição.

Todos os monitoramentos foram realizados com o bico da sonda do analisador TVA-1000B a 20 centímetros de distância da válvula do botijão, como pode ser visto na Figura 13, Figura 14 e Figura 15. Essa distância foi adotada por ter sido constatado, durante testes prévios, que era a adequada para não haver saturação da escala de medição do aparelho, ou seja, não permitiria que a chama de hidrogênio apagasse no momento do desengate do bico injetor e, conseqüentemente, gerando melhores resultados.



Figura 13 - Procedimento de medição em Paulínia



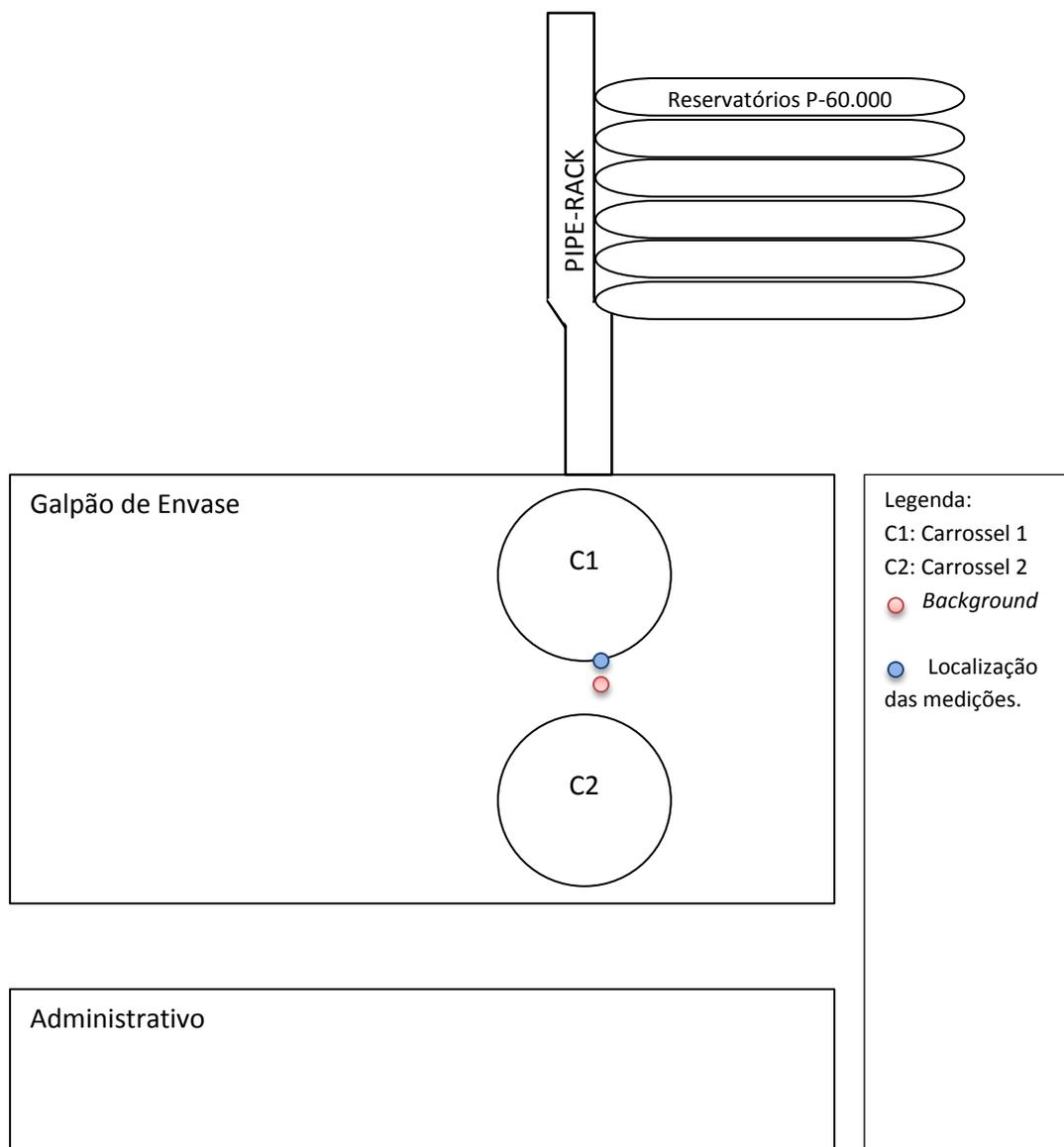
Figura 14 - Procedimento de medição em Osasco



Figura 15 - Procedimento de medição em Barueri

A Figura 16, a Figura 17 e a Figura 18 apresentam *layouts* simplificados dos locais das medições, com a disposição dos carrinhos de envase em cada um dos COs. Em

destaque, as posições onde foram realizadas as medições de COVs (em azul) e *background* (em vermelho).



**Figura 16 – Desenho esquemático da localização das medições realizadas em 21/05/15 no CO de Paulínia.**

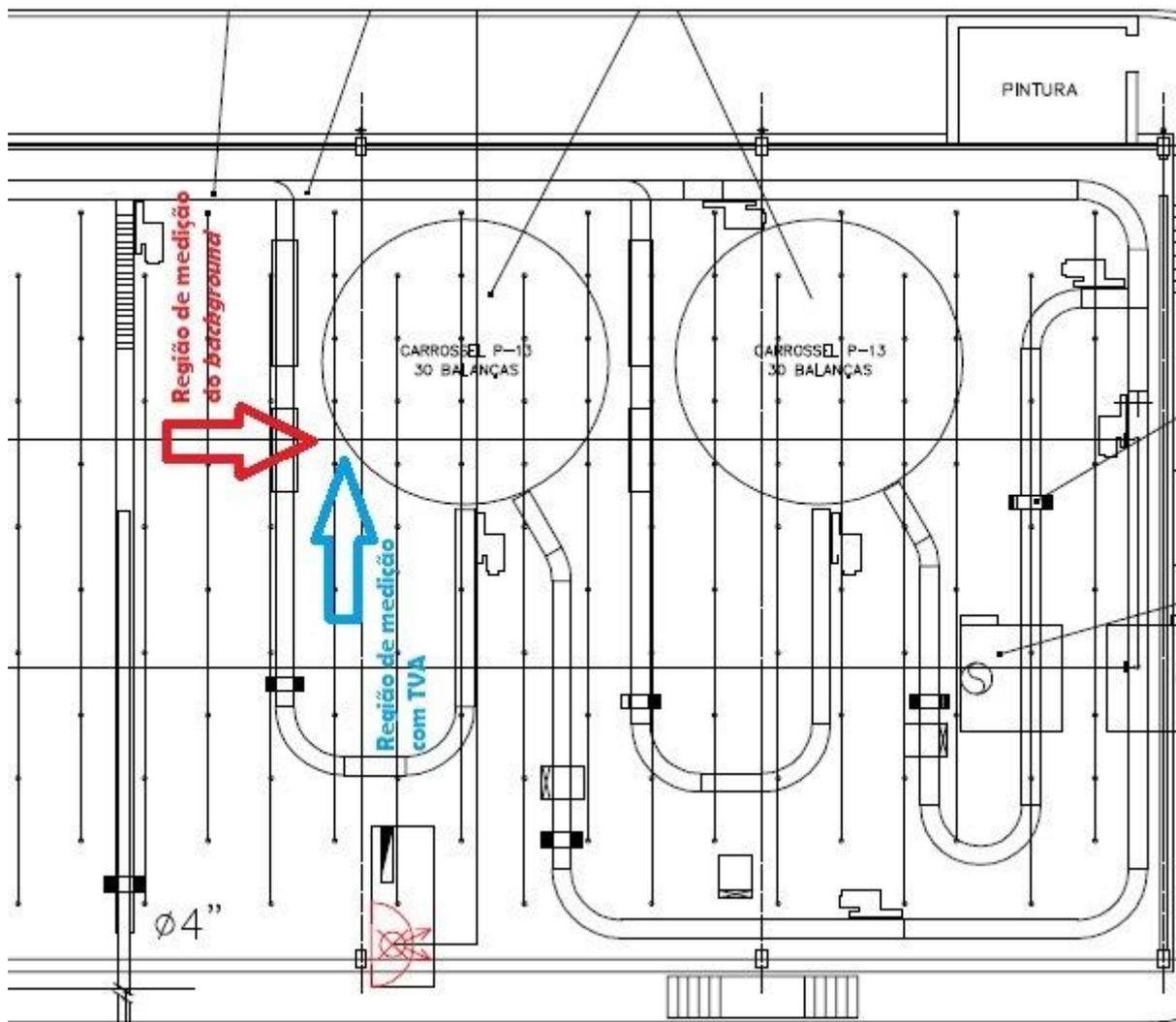


Figura 17 - Ilustração do posicionamento das medições em 05/04/2016 no CO de Osasco

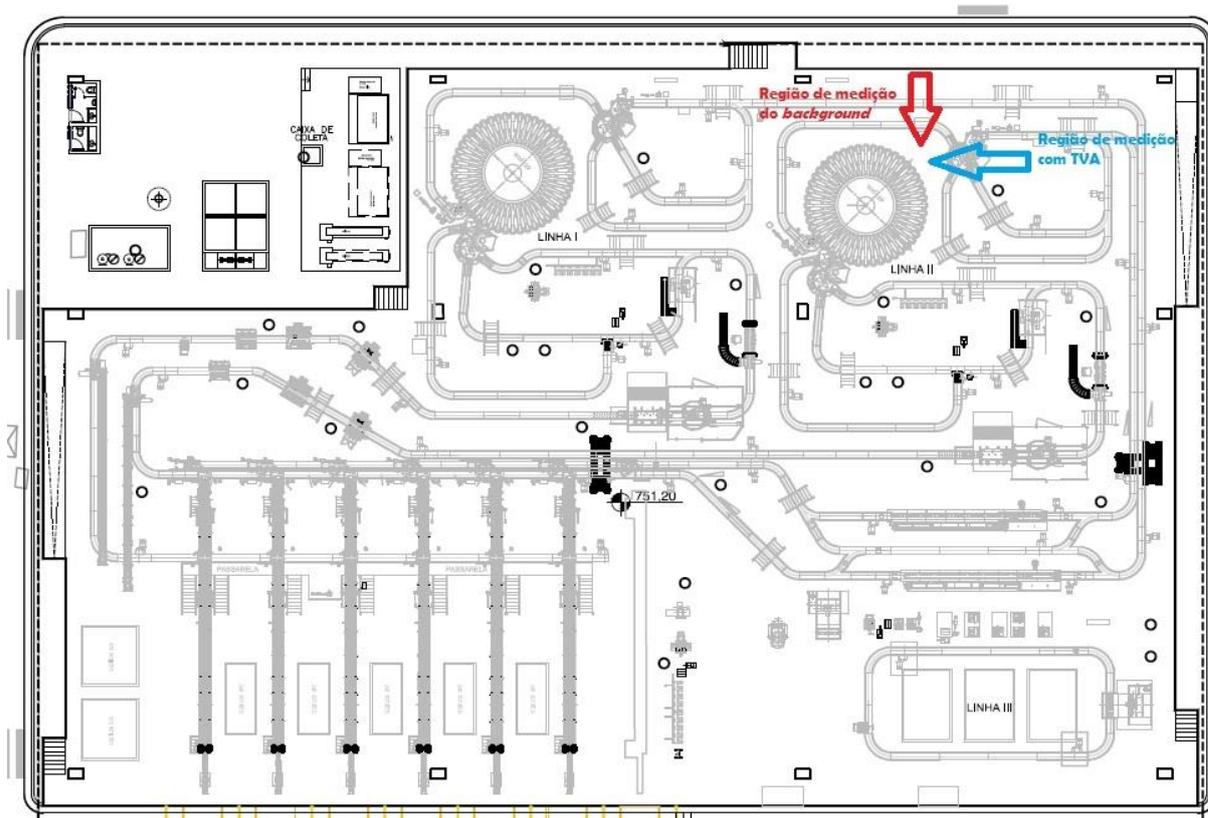


Figura 18 - Ilustração do posicionamento das medições em 06/04/2017 no CO de Barueri

## 7 Indicadores de desempenho

Conforme programação realizada no analisador TVA-1000B, foram medidas quinze séries de dados válidos, de forma automática e a cada segundo. Desse modo, foi possível obter médias por medição e tendências de concentração da nuvem de COVs ao longo do tempo. As leituras eram paralisadas quando o analisador TVA-1000B atingia valores de concentração na ordem de grandeza do *background* medido nos locais. Para a planta de Paulínia, o valor médio do *background* foi de 165 ppm. Em Osasco o valor foi de 4,52 ppm. Na planta de Barueri, este valor medido foi de 33 ppm.

A tabela 1, a tabela 2, a tabela 3 e a tabela 4 a seguir apresentam as médias de concentração de COV e as respectivas taxas de emissão por medição e por localidade.

**Tabela 1 – Médias de concentração (ppm) e taxa (kg/h), para o CO de Paulínia, bico original**

<b>Centro Operativo de Paulínia, Posto 9 (bico original)</b>					
<b>Coleta</b>	<b>Início leitura</b>	<b>Fim leitura</b>	<b>Δt (min)</b>	<b>Concentração (ppm) (valor médio)</b>	<b>Taxa (kg/h) (valor médio)</b>
1	12:16:52	12:17:59	00:01:07	491,20	0,0005232245
2	12:20:01	12:21:15	00:01:14	1927,52	0,0011705841
3	12:22:57	12:24:33	00:01:36	172,76	0,0002827400
4	12:25:54	12:26:59	00:01:05	542,58	0,0005548043
5	12:28:28	12:29:51	00:01:23	1623,70	0,0010580985
6	12:31:09	12:32:18	00:01:09	199,89	0,0003081074
7	12:34:46	12:36:06	00:01:20	2299,74	0,0012988750
8	12:37:30	12:38:35	00:01:05	1989,78	0,0011927092
9	12:39:56	12:41:25	00:01:29	504,93	0,0005317944
10	12:42:52	12:44:05	00:01:13	594,16	0,0005852851
11	Descartada				
12	12:47:50	12:48:59	00:01:09	66,28	0,00016081889
13	Descartada				
14	12:52:47	12:53:49	00:01:02	98,33	0,0002028744
15	12:55:42	12:57:12	00:01:30	2551,85	0,0013809444
16	12:58:52	13:00:23	00:01:31	4570,37	0,0019464808
17	13:02:08	13:03:15	00:01:07	214,64	0,0003213009
<b>Valor médio</b>				<b>1189,85</b>	<b>0,0007679095</b>

**Tabela 2 – Médias de concentração (ppm) e taxa (kg/h), para o CO de Paulínia, bico BG-13**

<b>Centro Operativo de Paulínia, Posto 7 (bico BG-13)</b>					
<b>Coleta</b>	<b>Início leitura</b>	<b>Fim leitura</b>	<b>Δt (min)</b>	<b>Concentração (ppm) (valor médio)</b>	<b>Taxa (kg/h) (valor médio)</b>
1	13:08:12	13:09:22	00:01:10	594,74	0,0005856224
2	13:10:52	13:11:55	00:01:03	1668,70	0,0010752750
3	13:13:19	13:14:25	00:01:06	87,69	0,0001896425
4	Descartada				
5	13:17:14	13:18:11	00:00:57	975,74	0,0007838918
6	13:19:29	13:20:36	00:01:07	514,11	0,0005374686
7	13:22:04	13:23:21	00:01:17	617,00	0,0005984324
8	13:24:45	13:25:54	00:01:09	344,78	0,0004247665
9	13:27:28	13:28:44	00:01:16	4177,88	0,0018462129
10	13:30:05	13:31:21	00:01:16	1047,29	0,0008172582
11	13:32:43	13:33:53	00:01:10	714,45	0,0006524239
12	13:35:19	13:37:06	00:01:47	826,29	0,0007107704
13	13:38:30	13:39:35	00:01:05	316,66	0,0004040027
14	13:41:27	13:42:31	00:01:04	3407,94	0,0016374816
15	13:44:02	13:45:27	00:01:25	964,24	0,0007784383
16	13:46:50	13:48:02	00:01:12	634,77	0,0006085268
<b>Valor médio</b>				<b>1126,15</b>	<b>0,0007766809</b>

**Tabela 3 – Médias de concentração (ppm) e taxa (kg/h), para o CO de Osasco**

Centro Operativo Osasco					
Coleta	Início leitura	Fim leitura	Δt (min)	Concentração (ppm) (valor médio)	Taxa (kg/h) (valor médio)
1	15:05:24	15:06:28	00:01:04	117,64	0,00022547331
2	<b>DESCARTADA</b>				
3	15:07:58	15:08:48	00:00:50	189,70	0,00029876198
4	15:09:19	15:10:21	00:01:02	180,76	0,00029038667
5	15:11:23	15:12:44	00:01:21	87,12	0,00018891863
6	15:13:09	15:14:13	00:01:04	20,52	0,00008061168
7	15:14:46	15:17:31	00:02:45	57,17	0,00014739872
8	15:17:56	15:19:10	00:01:14	13,47	0,00006291426
9	15:19:38	15:20:48	00:01:10	18,45	0,00007571015
10	15:21:12	15:22:04	00:00:52	10,42	0,00005407059
11	15:22:24	15:23:22	00:00:58	26,48	0,00009368118
12	<b>DESCARTADA</b>				
13	<b>DESCARTADA</b>				
14	15:26:15	15:27:35	00:01:20	27,66	0,00009611622
15	15:27:59	15:29:27	00:01:28	34,22	0,00010895676
16	15:29:56	15:31:01	00:01:05	37,91	0,00011571676
17	15:31:21	15:33:15	00:01:54	51,11	0,00013798667
18	15:33:47	15:35:16	00:01:29	136,40	0,00024600996
<b>Valor médio</b>				<b>67,27</b>	<b>0,00014818090</b>

**Tabela 4 – Médias de concentração (ppm) e taxa (kg/h), para o CO de Barueri**

Centro Operativo Barueri					
Coleta	Início leitura	Fim leitura	Δt (min)	Concentração (ppm) (valor médio)	Taxa (kg/h) (valor médio)
1	<b>DESCARTADA</b>				
2	11:39:41	11:40:56	00:01:15	35,39	0,00011112541
3	11:41:46	11:42:55	00:01:09	18,74	0,00007640850
4	11:43:53	11:44:46	00:00:53	7,33	0,00004396605
5	11:45:21	11:46:50	00:01:29	18,48	0,00007579897
6	11:47:13	11:48:31	00:01:18	16,73	0,00007148147
7	11:49:01	11:52:15	00:03:14	40,31	0,00011998988
8	11:52:43	11:53:39	00:00:56	75,23	0,00017326775
9	11:54:02	11:55:03	00:01:01	17,87	0,00007430683
10	11:55:24	11:56:23	00:00:59	8,91	0,00004932093
11	11:56:47	11:57:41	00:00:54	33,68	0,00010793538
12	11:58:18	11:59:13	00:00:55	5,97	0,00003894279
13	11:59:33	12:00:22	00:00:49	19,57	0,00007840211
14	12:00:58	12:01:52	00:00:54	5,04	0,00003524331
15	12:02:11	12:03:03	00:00:52	5,80	0,00003830580
16	12:03:29	12:04:43	00:01:14	116,91	0,00022464881
<b>Valor médio</b>				<b>28,40</b>	<b>0,00008794293</b>

As taxas foram calculadas com base no documento do órgão ambiental americano EPA (*Environmental Protection Agency*) denominado *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates*, tabela 2.10 (página 2-27). A correlação utilizada é apresentada na equação 1, para o tipo de equipamento/serviço *others*. Para a variável SV, foram consideradas as médias da concentração em ppm apresentadas nas tabelas 1 a 4.

$$\text{Leak rate} \left( \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) = 1,36 * E^{-5} * (SV)^{0,589}$$

Equação 1 – Correlação para cálculo das taxas de emissão

## 7.1 Análise Comparativa para Centro Operativo de Paulínia: bicos original e BG-13

Para o CO de Paulínia, nas medições de número 7, 15 e 16 do posto 9 (bico original), e na medição número 9 do posto 7 (bico proposto), houve uma saturação momentânea do analisador TVA-1000B (leitura indicou *overflow*). Para os instantes em que ocorreu *overflow*, e para efeito de cálculo das médias de concentração apresentadas nas tabelas 1 e 2 acima, foi adotado o máximo valor lido em cada medição em substituição ao momento em que houve a supracitada saturação.

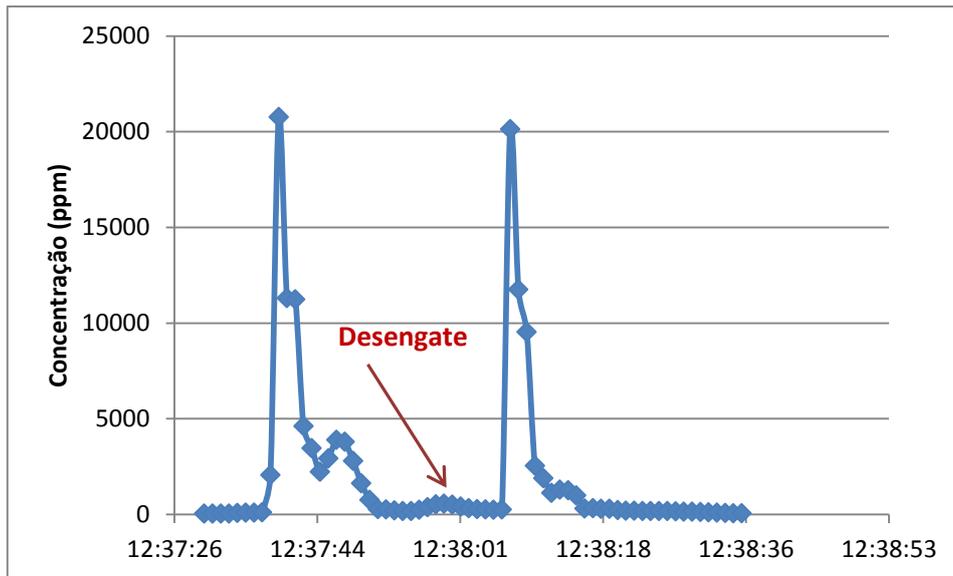
Quando os valores médios tanto das concentrações quanto das taxas calculadas para os bicos original e BG-13 são comparados, nota-se a semelhança na ordem de grandeza. Contudo, ressalta-se que o maior valor atingido na série de dados apresentados (**4570,37 ppm**) corresponde a uma medição no posto número 9 (bico original), anteriormente instalado no carrossel.

Quando as médias são analisadas juntamente com as tendências de concentração de COVs ao longo das medições, pode-se observar uma diferença de comportamento na duração e na quantidade dos picos de concentração. De forma a mostrar esta variabilidade de resultados ao longo do monitoramento, são apresentadas na figura 19 e na figura 20 curvas de concentração versus tempo.

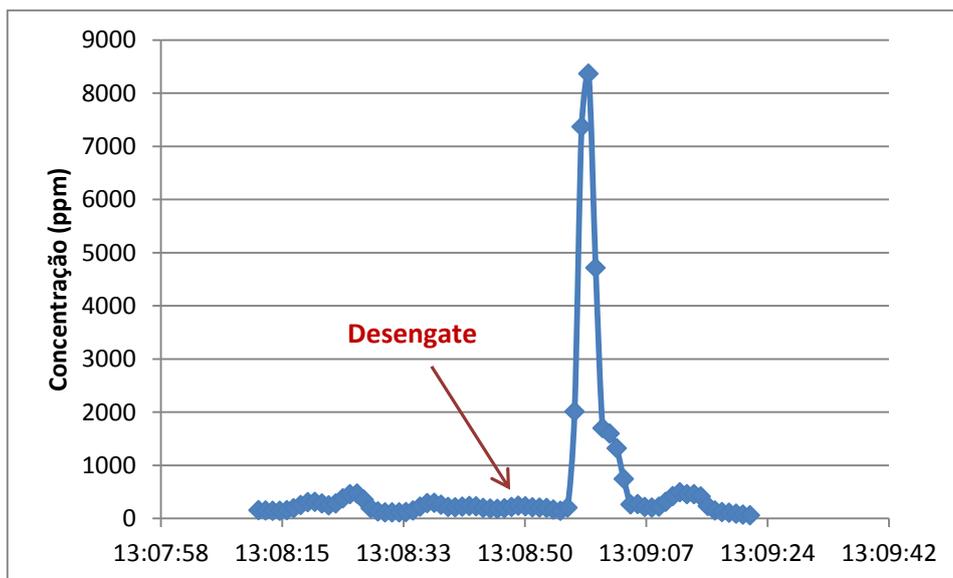
A figura 19 representa o perfil de concentração ao longo do tempo para medições realizadas próximas ao posto de injeção 9, equipado com o bico original de envase. Observa-se a presença de mais de um pico largo ao longo da medição, o que pode ser indicativo de uma maior quantidade de gás lançada à atmosfera quando dos processos de engate e desengate do bico injetor.

Para os bicos BG-13 propostos pelo fabricante Photon, nota-se um pico claro por medição, retornando o restante das medições rapidamente para a linha base (próximo ao valor de *background*), conforme figura 20.

O início de cada curva representa o momento do engate do bico e as setas em destaque (em vermelho) representam o instante do desengate.



**Figura 19 - Concentração versus tempo para o bico original (posto 9)**



**Figura 20 - Concentração versus tempo para o bico BG-13 (posto 7)**

As taxas médias de emissão de cada bico calculadas pela equação 1 são apresentadas na tabela 1 e na tabela 2 (na última coluna). Apenas a partir destes valores, não é possível caracterizar diferença significativa entre os bicos.

## 7.2 Análise comparativa: Centros Operativos de Osasco e de Barueri

Comparando-se as concentrações médias das medições dos dois COs, nota-se que o CO de Osasco apresenta valores mais altos, tendo esta tendência se refletido igualmente nos valores das taxas de emissão.

Quando as tendências de concentração de COV ao longo das medições são analisadas, pode-se observar uma diferença de comportamento na quantidade dos picos e, principalmente, no valor da concentração máxima atingida. De forma a ilustrar esta diversidade de resultados ao longo do monitoramento, são apresentadas na figura 21 e na figura 22 dois exemplos de curvas de concentração versus tempo, uma para cada Centro Operativo.

A figura 21 representa o perfil de concentração ao longo do tempo para medições realizadas no CO de Osasco. Observa-se, na maioria das medições, a presença de dois picos ao longo da medição, indicando uma possibilidade de uma maior quantidade de gás lançada à atmosfera quando dos processos de engate e desengate do bico injetor.

Para as medições no CO de Barueri, houve uma maior multiplicidade de resultados. Algumas medições apresentaram mais de um pico, e outras apenas um, logo após o momento do desengate, conforme ilustrado na figura 22. Contudo, as máximas concentrações atingidas nos momentos de pico são muito menores, em comparação com as medições realizadas no CO de Osasco.

O início de cada curva representa o momento do engate do bico e as setas em destaque (em vermelho) representam o instante do desengate.

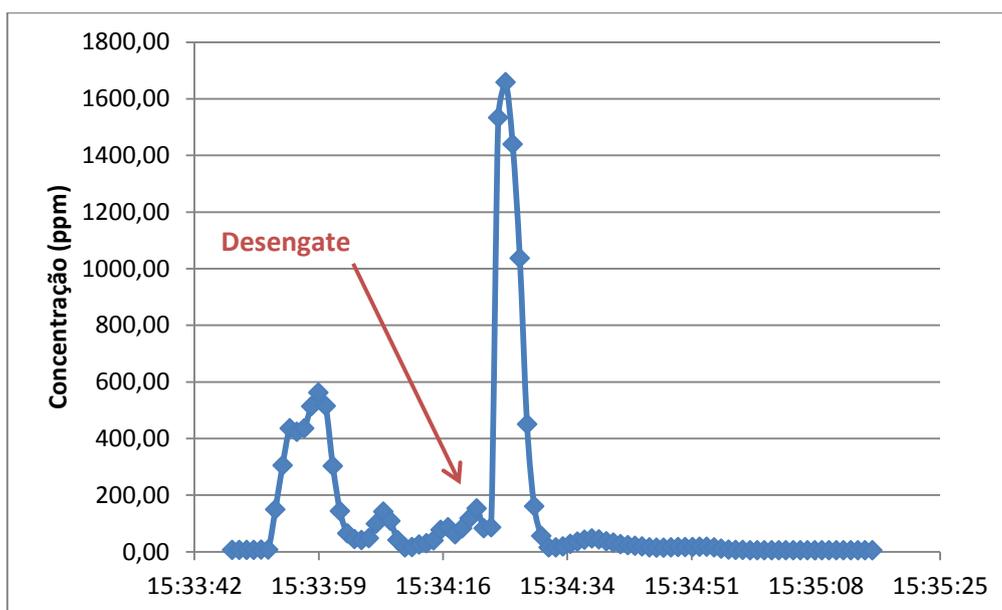
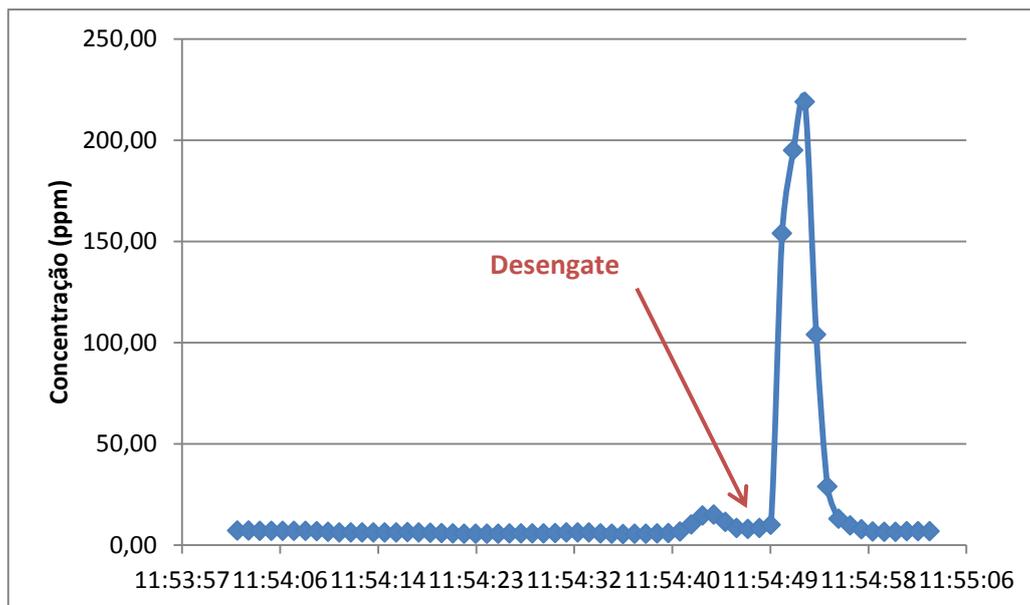


Figura 21 - Concentração versus tempo para o CO de Osasco



**Figura 22 - Concentração versus tempo para o CO de Barueri**

As taxas médias de emissão de cada bico calculadas pela equação 1 são apresentadas na tabela 3 e na tabela 4, na última coluna. Confrontando os valores médios das taxas (em kg/h), constata-se uma redução média de 40,65% das emissões, provavelmente devido à nova tecnologia de minimização de emissões fugitivas presente no CO de Barueri.

Comparando-se o maior valor de taxa de emissão obtido (0,00003524331 kg/h, medição 14) para o CO. de Osasco com o menor valor de taxa de emissão conseguido (0,00029876198 kg/h, medição 3) para o CO de Barueri, esta redução pode alcançar um valor de 88,20%, sendo esta a máxima redução aferida pelos resultados deste estudo.

## 8 Considerações finais

Após as medições realizadas no **CO de Paulínia** e análise dos gráficos e das tabelas gerados a partir dos dados obtidos, não foi possível determinar com exatidão a eficiência do bico BG-13. As adaptações ao método 21 mostraram-se pouco adequadas para a medição de emissões fugitivas de COVs no envase de botijões.

A dificuldade de comparação entre os dois bicos pode estar associada aos seguintes fatores:

- a diferença do perfil da pluma de emissão de COVs (ou seja, a direção de expansão do vazamento) para cada um dos equipamentos é grande e ocorre em direções distintas;
- no posicionamento do sensor, foi garantida apenas a distância entre o sensor e a válvula (20 cm) e um ângulo fixo (45°) em relação à linha horizontal, mas não foi estabelecida uma posição de referência com relação à geometria dos anteparos do botijão ou em relação à geometria do posto de enchimento, que influenciam o direcionamento da emissão do bico atual;

- por se tratar de galpão aberto nas laterais, acredita-se que a variabilidade das condições meteorológicas, como a incidência de ventos, possa vir a proporcionar alterações nos resultados de medição durante o monitoramento.

Realizando uma análise qualitativa dos resultados, notam-se diferenças entre as curvas construídas para cada um dos bicos. Nas curvas de emissão de COVs para o bico atual, os resultados apresentam grande variabilidade, e em geral mais de um pico de concentração de COVs. Para o bico BG-13, as curvas apresentam picos somente logo após o momento do desengate, sendo estes menos largos e com menor duração, e com o valor da concentração retornando rapidamente ao valor de *background*.

Após as medições realizadas nos **CO de Osasco e Barueri**, foi possível observar uma menor emissão no CO de Barueri. Apesar de considerar que esta adaptação ao método 21 mostra-se pouco adequada para a medição de emissões fugitivas de COV no envase de botijões (por não se conseguir obter uma uniformidade nos resultados ilustrados nos gráficos de concentração *versus* tempo), o valor médio de taxa de emissão calculado para a planta de envase localizada em Barueri apresentou uma redução de **40,65%** nas emissões de COV para o ambiente, em comparação à planta de envase de GLP de Osasco. Ainda, se o mínimo valor de taxa de emissão obtido para o CO de Barueri for confrontado com o máximo valor encontrado para o CO de Osasco, a redução de emissões de COV alcançam um valor de **88,20%**.

Realizando uma análise qualitativa dos resultados, notam-se diferenças entre as curvas construídas para cada um dos COs. Nas curvas de emissão de COVs para Osasco, os resultados revelam, em geral, mais de um pico definido de concentração de COVs por medição, além de o valor máximo atingir uma ordem de grandeza de milhares de ppm em mais da metade das séries de medições. Para o CO de Barueri, há uma grande variabilidade de aspectos das curvas. Contudo, a maioria dos valores máximos de concentração reside na ordem de grandeza de dezenas ou poucas centenas de ppm, confirmando também a percepção visual de menor emissão nos momentos de engate e desengate.

Todos os resultados foram submetidos à análise da CETESB e auxiliaram no processo de obtenção das licenças ambientais: licença prévia e de instalação LP/LI nº 37000997 e licença de operação LO nº 37002793 do CO de Paulínia e LO nº 32008603 do CO de Barueri.

## 9 Referências

BRAGA, Benedito, et al. Introdução à Engenharia Ambiental. 2. ed. 2005

CENPES. Medição de emissões fugitivas em operações de envase de botijões com GLP – Centro Operativo de Paulínia, CT AMA 018/2015, CENPES/PDEDS/AMA, julho de 2015.

CENPES. Medição de emissões fugitivas em operações de envase de botijões com GLP – Centros Operativos de Osasco e Barueri, CT AMA 06/2016, CENPES/PDEDS/AMA, maio de 2016.

CETESB. <http://www.cetesb.sp.gov.br>. [sessão sobre] **Qualidade do Ar**, acesso em maio de 2017.

CETESB. Norma técnica L1.011, Poluição do ar – termos físicos e químicos: terminologia, outubro de 1978.

CETESB. Plano de redução de emissão de fontes estacionárias PREFE, 2014.

CONAMA. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Resolução nº 3 de 28 de junho de 1990. Publicada no DOU, de 22 de agosto de 1990, Seção 1, páginas 15937-15939

Environ Científica. Emissões fugitivas, Um efetivo controle destes vazamentos reduz os custos e preserva o meio ambiente. Material de divulgação da empresa Environ Científica, 2014.

EPA. <https://www.epa.gov/ozone-pollution>. [sessão sobre] “**Ozone Basics**”, acesso em junho de 2017.

Estado de São Paulo. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013.

ITSEMAP. Estimativa de emissões de poluentes atmosféricos da Liquigás Distribuidora S.A., Centro Operativo de Barueri, 20 de janeiro de 2015, revisão 6.

Liquigás. <http://www.liquigas.com.br/wps/portal>. [sessão sobre] **A Companhia e Histórico**, acesso em maio de 2017.

Liquigás. Relatório Anual, 2016.

Liquigás. Substituição dos bicos de envase – Centro Operativo de Paulínia v2, Comitê Gestão SMS, 120ª Reunião do comitê de gestão de SMS, 12 de janeiro de 2016.

LONGO, N. H. Photon DT03815 descrição de operação do bico de enchimento BG-13, revisão 1, de 08 agosto de 2014.

Petrobras. Sistema de Gestão Atmosférico SIGEA, Dados do Inventário da Liquigás, 2016.