



**Recuperação de vapores de gasolina emitidos em postos
de abastecimento utilizando adsorção em carvão
ativado.**

**Andréia de Moura Gomes
Gabriela Bittencourt de Abreu**

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Carlos André Vaz Junior, D. Sc.

Prof. Ricardo de Andrade Medronho, Ph.D.

Setembro de 2013

**RECUPERAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA EMITIDOS EM POSTOS DE
ABASTECIMENTO UTILIZANDO ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.**

Andréia de Moura Gomes

Gabriela Bittencourt de Abreu

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Caetano Moraes, Ph.D.

Conceição Elaine Cardoso Silva, M.Sc, Raízen

Prof. Luiz Antônio d'Ávila, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Prof. Ricardo de Andrade Medronho, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2013

De Moura Gomes, Andréia ; Bittencourt de Abreu, Gabriela.

Recuperação de vapores de gasolina emitidos em postos de abastecimento utilizando adsorção em carvão ativado. / Andréia de Moura Gomes, Gabriela Bittencourt de Abreu. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

viii, 93 p., il.

(Projeto Final de Curso) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Carlos André Vaz Junior e Ricardo de Andrade Medronho

Projeto Final de Curso – UFRJ/ EQ/ Engenharia Química, 2013.

1. Gasolina 2. Recuperação de vapores 3. Adsorção 4. Projeto Final (Graduação - UFRJ/EQ)
5. Carlos André Vaz Junior, Ricardo de Andrade Medronho. I. Recuperação de vapores de gasolina emitidos em postos de abastecimento utilizando adsorção em carvão ativado.

*“A vida esconde nos lugares mais simples sua grande beleza,
que revela qual o significado de porque persistimos em continuar vivendo.”*

(Pablo Neruda)

AGRADECIMENTOS

Aos nossos orientadores, Carlos André e Medronho, por nos auxiliarem nesse desafio e por terem nos guiado, com paciência, à conclusão de mais esta etapa do nosso processo de aprendizado.

Ao Prof. Amaro, que nos ajudou, incansavelmente, mesmo quando atarefado. Sua paciência nos trouxe um gosto ainda maior pelo trabalho realizado.

À Escola de Química da UFRJ, que, com sua grande estrutura e excelentes mestres, nos proporcionou crescimento pessoal e profissional.

Agradecemos uma à outra pela amizade, seriedade e comprometimento, tornando esta tarefa menos árdua e, certamente, de ótimas memórias para serem recordadas.

Andréia de Moura Gomes

Gabriela Bittencourt de Abreu

Aos meus pais, Flávio e Marize, e à minha irmã, Rafaela, pelo suporte e amor incondicional em todos os momentos. Pela força e motivação, essenciais para que esta conquista fosse possível.

Aos meus queridos avós maternos e paternos, especialmente à Nair e Gencerico, que mesmo após a mudança para o Rio, estão sempre muito presentes, vibrando com todas as conquistas e dando todo o suporte possível. São exemplos de vida, repassando seus ensinamentos até os dias de hoje.

À Tia Eliane, obrigada pela dedicação, por estar sempre atenta às minhas necessidades.

Ao meu namorado, Ricardo, sempre me tranquilizando nos momentos de angústia e, cujo amor e companheirismo, foram vitais para que eu criasse força nos períodos mais difíceis do curso.

Aos meus amigos, em especial Bárbara, Débora e Juliana. Também à amiga Mayara, companheira de escola, pré-vestibular e, agora, de profissão.

Aos amigos da Escola de Química, em especial ao Digão, Lenny e à Yasmin, pela amizade cultivada e desafios compartilhados desde o primeiro período do curso.

Aos amigos e colegas de trabalho da Raízen e Kongsberg Oil & Gas, obrigada por todo apoio e aprendizado constante.

Andréia de Moura Gomes

Aos meus pais, Murilo e Isabela, pelo amor incondicional e por terem sido o alicerce principal para que eu pudesse concluir esta etapa de minha vida. Agradeço pelo colo e conselhos em momentos de angústia, por cada palavra de carinho e pela incrível relação pais-filha que temos.

Ao meu amor, Rafael, pessoa com quem amo partilhar a vida e que me dá forças para que eu siga em busca dos meus sonhos. Meu muito obrigada por em nenhum momento abdicar de estar ao meu lado, mesmo eu não podendo estar ao seu.

Aos meus irmãos, João Luiz e Luiz Felipe, por serem meus grandes amigos, por todo o carinho a mim dedicado e por me fazerem agradecer constantemente por tê-los em minha vida.

À minha madrinha, Marly, que, mesmo longe, se faz presente em cada momento da minha vida.

Aos meus avós, Edson, Eide, Moacyr e Dora, que sempre foram exemplos de dignidade e que, com seus mimos, tornaram esta etapa menos árdua.

À minha tia Claudia, que sempre entendeu minhas angústias de graduanda em engenharia, com conhecimento de causa, e pôde me aconselhar.

Ao meu tio Evandro, à minha tia Lena, à Rô e ao Rafa, pelos momentos de alegria e descontração.

À minha segunda madrinha, Áurea, por todo carinho e amor dedicados.

À Simone, minha secretária do lar, que, nos últimos 17 anos, aplaudiu de perto cada conquista e me acalmou em diversos momentos de aflição.

À minha amiga de toda a vida, Laura, por sua amizade incondicional. "As coisas não parecem tão assustadoras quando você tem um grande amigo." (Calvin e Haroldo)

Às minhas amigas muito queridas da Escola de Química, Ana Paula, Marcela, Natália e Thaís, que foram minha segunda família durante a graduação e, com isso, tornaram meus dias mais doces.

À minha cunhada Livia, que sempre se mostrou minha amiga, independente das circunstâncias, e com quem tenho ótimos momentos para recordar.

Aos meus companheiros de trabalho da Yukon e Petrobras, que foram essenciais para minha formação profissional.

Gabriela Bittencourt de Abreu

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

RECUPERAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA EMITIDOS EM POSTOS DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.

Andréia de Moura Gomes
Gabriela Bittencourt de Abreu

Setembro, 2013.

Orientadores: Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.
Prof. Ricardo de Andrade Medronho, Ph.D.

O consumo de combustíveis vem apresentando um perfil ascendente nos últimos anos, especialmente a partir de 2009, frente a políticas que reduziram o custo de veículos no mercado. Com isso, a atividade de revenda destes combustíveis em centros urbanos pode apresentar um risco potencial em termos de saúde, segurança e meio ambiente. O presente trabalho aborda, inicialmente, os efeitos das atividades de revenda de combustíveis com relação às emissões de vapores provenientes da gasolina. Foi possível obter valores aproximados para a perda por emissão destes vapores em diferentes cenários da operação. Estes, por sua vez, totalizam cerca de 2.400 mg por litro de gasolina, o que pode representar uma redução de volume de 0,32% para o revendedor.

A fim de propor um método para recuperar estas correntes gasosas é feita uma comparação entre as técnicas disponíveis, possibilitando definir uma configuração para o processo. O mesmo compreende dois leitos de adsorção, uma bomba à vácuo e um condensador. Um primeiro leito deve ser utilizado para tratar vapores provenientes da evaporação natural da gasolina e um segundo leito independente, para trabalhar apenas quando houver carregamento no tanque subterrâneo. Cabe ressaltar que o escopo deste trabalho compreende apenas a operação dos leitos de adsorção como detalhamento inicial. Desta forma, em primeiro momento, propõe-se estudar o tempo em que os leitos atingem o equilíbrio para que ocorra a dessorção dos mesmos. Como adsorvente, é proposto o uso de carvão ativado, mais especificamente, o Maxsorb III e a ACF-1500, que apresentam diferentes geometrias e capacidades de adsorção.

A configuração inicialmente proposta necessita de um estudo econômico para apoiar a conclusão deste trabalho, já que para um dos leitos foi obtido um elevado tempo de equilíbrio, o que pode não ser interessante para o revendedor. Sendo assim, o leito responsável por tratar a maior carga de vapores poderia ser utilizado para operar sozinho no processo.

Índice

Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Avaliação da emissão de voláteis provenientes da gasolina	5
2.1 Emissões provenientes da gasolina no cenário dos PRCs	6
2.2. Impactos causados pela presença de COVs no ar	16
2.2.1. Impactos Toxicológicos	17
2.2.2. Impactos ao meio ambiente	19
Capítulo 3: Tecnologias de tratamento de COVs.....	20
3.1. Técnicas de Destruição	21
3.1.1 Métodos envolvendo queima	21
3.1.2 Método biológico	24
3.2. Técnicas de Recuperação.....	25
3.2.1. Absorção	25
3.2.2. Adsorção	29
3.2.3. Condensação	35
3.2.4. Membrana Seletiva.....	38
3.2.5. Comparação entre as técnicas de recuperação	42
Capítulo 4: Estudo e detalhamento de tecnologia para recuperação de COVs	46
4.1. Abordagem termodinâmica do processo de adsorção	49
4.2. Equacionamento operacional	51
4.2.1 Porosidade Total.....	56
4.2.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção:.....	57
4.2.3 Desenvolvimento da Equação de D-R:	59
Capítulo 5: Determinação do tempo de equilíbrio do leito de adsorção	66
5.1. Leito 1: Corrente originada por evaporação natural da gasolina	70
5.1.1. Determinação da concentração de vapor no tanque	70
5.1.2. Determinação da velocidade de entrada dos vapores de gasolina no leito	73
5.2. Leito 2: corrente originada durante carregamento de tanque subterrâneo	80

5.3. Análise dos resultados	84
5.3.1. Leito 1	84
5.3.2. Leito 2	85
Capítulo 6: Considerações Finais	87
Referências Bibliográficas	90

Capítulo 1: Introdução

As atividades relacionadas à revenda final de combustíveis automotores constituem uma operação muito concentrada em centros urbanos, uma vez que a demanda está concentrada nos mesmos. Os espaços devidamente apropriados para o armazenamento e comércio destes combustíveis denominam-se Postos Revendedores de Combustível (PRC).

Este é um mercado que vem apresentando uma demanda por combustíveis crescente devido ao aumento da quantidade de veículos de passeio circulando e do crescimento econômico. Um dos fatores que podem justificar este aumento no número de veículos que culminou no aumento do volume de combustíveis comercializado foi a redução dos preços de veículos ao consumidor, pela adoção de políticas de incentivo como a redução do IPI (Imposto sobre produtos industrializados), implementados no ano de 2009 (Folha de São Paulo, 2012). O não aumento nos preços da gasolina para o consumidor final também explica o uso crescente dos automóveis, assim como a precariedade dos sistemas de transporte públicos.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) no ano de 2013, disponibilizou o Anuário 2013, com dados referentes ao setor como um todo, envolvendo desde a produção até a revenda. Com uma breve análise histórica dos dados levantados neste anuário é possível comprovar a tendência de aumento na comercialização de combustíveis fósseis. Essa tendência pode ser claramente percebida a partir do ano de 2009, como pode ser visto na Figura 1.1.

Os dados apresentados na Figura 1.1, quando divididos por região, possibilitam constatar grandes crescimentos, principalmente, na região Nordeste, além de evidenciar traços de saturação, nos últimos dois anos, nos grandes centros localizados na Região Sudeste. A Tabela 2.1 apresenta comparação por região, e os aumentos percentuais no volume de vendas de gasolina.

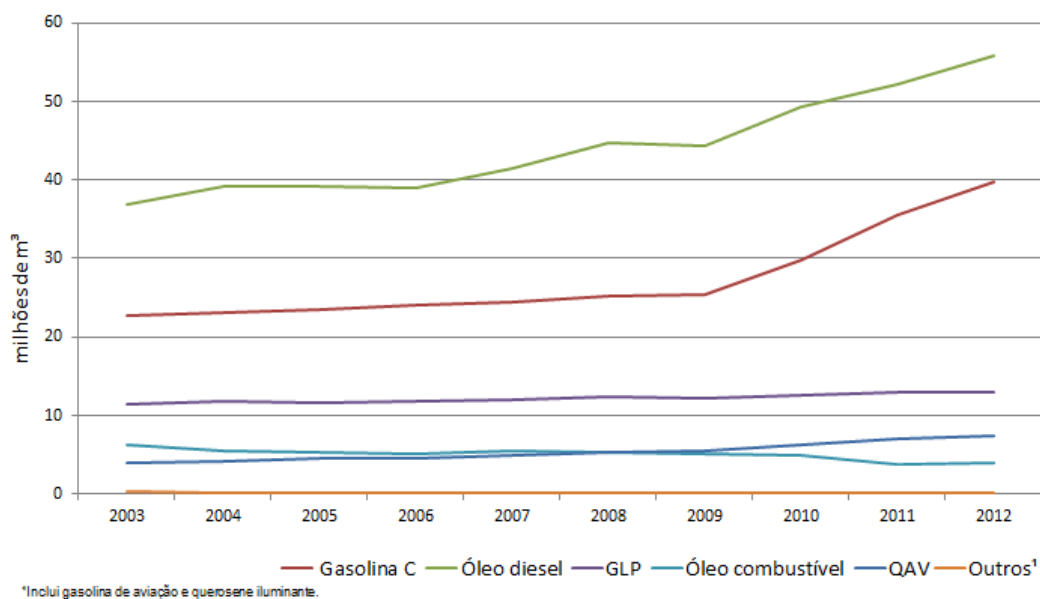


Figura 1.1 – Evolução no volume de combustível vendido de 2003 à 2012. (Fonte: ANP, 2013)

Tabela 2.1 – Dados históricos para volume de vendas de gasolina no Brasil entre 2003 e 2012. (Fonte: ANP, 2013)

Grandes regiões e unidades da Federação	Vendas de gasolina C pelas distribuidoras (mil m ³)										2012/2011 %	2012/2009 %
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012		
Região Norte	1.005	1.125	1.152	1.249	1.382	1.548	1.636	1.927	2.170	2.487	14,62	51,98
Região Nordeste	3.080	3.410	3.450	3.564	3.618	3.975	4.178	5.213	6.240	7.314	17,21	75,04
Região Sudeste	11.188	11.486	11.686	11.862	12.092	12.047	11.853	13.620	16.558	18.058	9,06	52,35
Região Sul	4.480	4.870	4.984	5.023	4.946	5.198	5.301	6.256	7.225	8.078	11,80	52,38
Região Centro-Oeste	2.039	2.284	2.281	2.310	2.289	2.407	2.440	2.828	3.299	3.762	14,02	54,14
Brasil	21.791	23.174	23.553	24.008	24.325	25.175	25.409	29.844	35.491	39.698	11,85	56,23

Nota: Até 2006, inclui as vendas e o consumo próprio das distribuidoras. A partir de 2007, inclui apenas as vendas.

Ao observar esta perceptível tendência de crescimento da comercialização de gasolina, cabe ressaltar que este crescimento não se dá apenas pelo aumento no número de veículos. Embora o consumo de etanol sempre ter sido marcante no mercado de combustíveis veiculares, o consumo de etanol como combustível vem perdendo espaço, frente ao elevado preço do produto devido a sua falta de oferta no mercado. Diante disso, o uso de etanol tem sido,

majoritariamente, para a formação dos *blends* com gasolina. Assim, a falta de oferta deste combustível alternativo constitui outro fator que influencia no aumento do volume comercializado de gasolina no país.

As consequências do aumento do consumo de combustíveis de origem fóssil, principalmente nos centros urbanos, levantam diversas preocupações, em especial a qualidade do ar. Embora essas preocupações em geral foquem nos automóveis e a emissão de poluentes por eles apresentada, postos de abastecimento não estão ausentes de problemas.

Embora os PRCs desenvolvam uma atividade devidamente regulamentada, as operações apresentam riscos em potencial como, por exemplo, incêndios e contaminações, o que exige muitos cuidados relacionados à saúde, segurança e ao meio ambiente por parte da revenda. Muitos dos riscos envolvendo saúde e segurança se devem ao fato dos combustíveis fósseis, principalmente a gasolina, mesmo em condições normais de temperatura e pressão, volatilizarem-se facilmente. Os vapores de gasolina emanados nas operações dos PRCs podem atingir níveis de concentração no ar suficientes para ocasionar acidentes. Esses acidentes podem ser explosões e ou danos a saúde humana por exposição respiratória.

De acordo com Souza (2004), ações envolvendo o controle da qualidade do ar, por parte dos países industrializados e em processo de industrialização, foram iniciados a partir da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, em 1972, de forma a atender padrões de qualidade tanto da atmosfera quanto das águas.

Cabe ressaltar que no Brasil não existem práticas que regulamentam padrões para emissões de poluentes no cenário que envolve os terminais de distribuição e os postos revendedores de gasolina. A legislação vigente está direcionada apenas para monitoramento de qualidade do ar e às emissões geradas na queima de combustíveis (veículos). Devido a ausência de legislação local, este estudo referenciará a agência americana EPA (*Environmental Protection Agency*).

O intuito inicial do presente trabalho foi efetuar análise do impacto da atividade dos PRCs no que diz respeito às emissões atmosféricas. Optou-se por restringir este estudo a emissões de gasolina, combustível muito utilizado e comercializado em trechos urbanos.

Estes vapores emitidos são misturas de hidrocarbonetos, sendo denominados “compostos orgânicos voláteis” (COVs), considerados elementos poluentes e não desejáveis na atmosfera. A partir da modelagem apresentada neste trabalho, pôde-se concluir que as atividades desenvolvidas pelos PRCs contribuem com uma quantidade significativa de COVs lançados à atmosfera. Este fato torna-se ainda mais relevante quando se tem aglomerados destes estabelecimentos muito próximos à população.

Os resultados obtidos motivaram então a busca e estudo de diferentes abordagens existentes para diminuir a carga de poluentes lançada à atmosfera diariamente pelos postos de combustíveis. Buscou-se técnicas disponíveis na literatura que pudessem tratar correntes gasosas contendo COVs. Dentre as técnicas encontradas, foi possível separá-las em dois grupos distintos: técnicas de destruição e técnicas de recuperação. Todas são abordadas neste estudo, entretanto as técnicas de recuperação receberam maior enfoque. A integração de duas tecnologias em um único modelo também é proposta.

Capítulo 2: Avaliação da emissão de voláteis provenientes da gasolina

A importância do estudo das emissões atmosféricas geradas pelas atividades industriais, agrícolas e comerciais, entre outras, surge a partir da preocupação com a qualidade do ar. A qualidade do ar é afetada em função da interação entre a atmosfera e fontes emissoras de poluição. Inúmeros efeitos adversos da poluição atmosférica sobre seres vivos são hoje conhecidos. Deste modo, o vapor de gasolina liberado durante as operações em postos revendedores de combustíveis localizados em ambiente urbano pode ser um potencial causador de danos à saúde.

Embora variável, a gasolina é constituída, majoritariamente, por uma mistura entre compostos de cadeia orgânica, provenientes do petróleo. Desta forma, a sua emissão gasosa é dada pela presença destes componentes orgânicos que se volatilizam mais facilmente devido à alta pressão de vapor característica destes líquidos que, conseqüentemente, possuem temperaturas de ebulição menores. Quando volatilizados, estes compostos são denominados compostos orgânicos voláteis (COVs). Na Figura 2.1 a seguir, é possível verificar o perfil médio de composição obtido analiticamente por Souza (2004) para uma amostra gasolina líquida, contendo etanol, e também para a composição da emissão de COVs por parte da mesma.

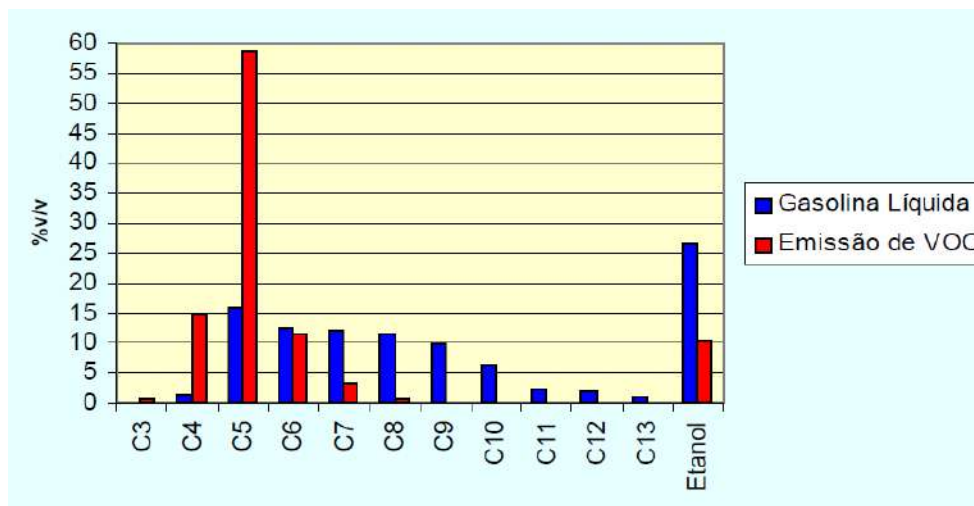


Figura 2.1 - Perfil de composição da gasolina líquida e sua emissão gasosa (Souza, 2004).

Uma característica importante do vapor da gasolina, que deve ser considerada para estudos de segurança, é seu comportamento como um gás denso, ou seja, tendendo a se acumular em regiões mais próximas ao solo. De acordo com a norma americana NFPA 497 (National Fire Protection Association), a densidade do vapor é cerca de três vezes maior que a densidade do ar (NFPA, 1997).

Gases densos quando liberados para a atmosfera não dispersam facilmente. O acúmulo junto ao solo pode facilitar a elevação de sua concentração no meio, atingindo concentrações perigosas em termos toxicológicos ou mesmo formação de nuvens inflamáveis ou explosivas.

2.1 Emissões provenientes da gasolina no cenário dos PRCs

Dentro do cenário de postos revendedores de combustível, é possível determinar, conforme mostrado na Tabela 2.1, as possíveis situações em que ocorrerão perdas de produto através de emissão de vapor, liberando compostos orgânicos voláteis para a atmosfera.

Tabela 2.1: Descrição de cenários previstos de emissão de COVs.

Cenários previstos	
Cenário 1	Escape de vapor durante operação descarga de caminhão-tanque (Estágio I).
Cenário 2	Escape de vapor durante operação de abastecimento de veículos clientes (Estágio II).
Cenário 3	Escape de vapor não forçado através dos respiros do tanque subterrâneo, devido à evaporação natural.
Cenário 4	Derramamento ou gotejamento durante abastecimento de veículos clientes, com posterior evaporação.
Cenário 5	Acidentes que resultam em vazamentos de médio ou grande porte, com formação de piscina e conseqüente evaporação.

O cenário 1, também denominado “Estágio I”, refere-se à operação de abastecimento dos tanques subterrâneos do PRC por caminhão-tanque. Ocorrem perdas através do deslocamento do vapor contido no tanque subterrâneo do posto. O deslocamento acontece de forma natural, com a saída do vapor permitindo a entrada de igual volume de combustível líquido que sendo carregado.

Neste caso, dependendo da forma que se dá o carregamento no tanque, diferentes taxas de emissão são observadas. Atualmente as operações de descarga do caminhão-tanque no posto ocorrem de forma completamente acoplada, ou seja, “selada”, conforme ilustrado na Figura 2.2 a seguir.



Figura 2.2: Acoplamento do mangote à câmara de descarga selada (Fonte: Arxo, 2013)

Esse tipo de abastecimento não permite escape de líquido ou vapor através dos bocais de solo, onde é conectado o mangote do caminhão tanque. Com isso, toda a quantidade de vapor liberado se dá através do respiro do tanque, que são instalados em locais periféricos do posto a alturas elevadas, conforme ilustrado na Figura 2.3.

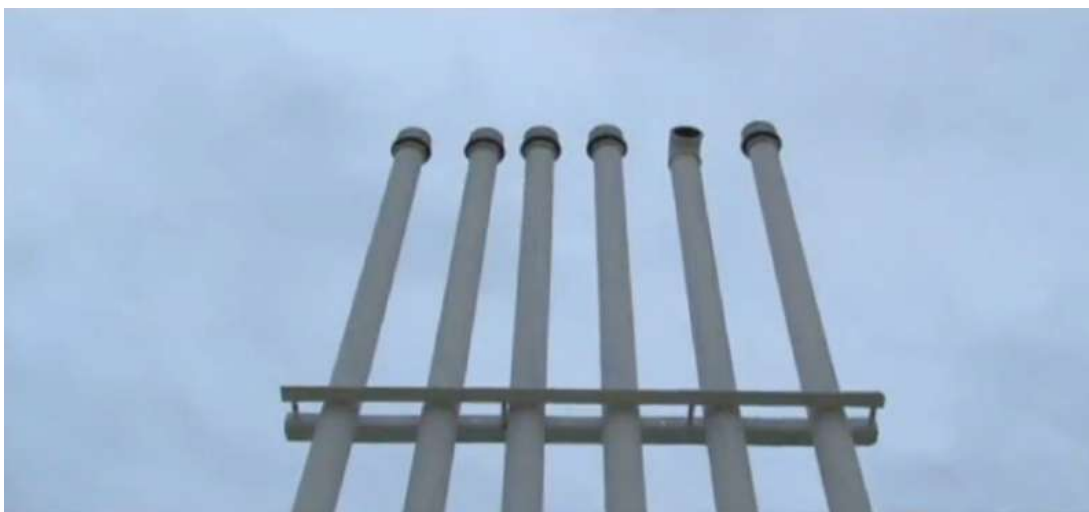


Figura 2.3: Saída dos vapores através dos respiros de tanque subterrâneo (Fonte: Arxo, 2013)

O abastecimento selado apresenta inúmeras vantagens em termos de segurança de processo, evitando o derramamento de material em caso de transbordamento e contribuindo para redução na concentração de vapores voláteis no ambiente do posto de gasolina. A liberação a partir do respiro, a uma certa altura e distância, permite uma maior diluição do contaminante, que não seria observado se o vapor fosse liberado diretamente dos bocais de solo.

A descarga selada é realizada através do acoplamento do mangote do caminhão-tanque a um dispositivo no bocal do tanque subterrâneo, que possui um tubo por onde o combustível será carregado. O carregamento da gasolina através deste tubo se dá de duas formas: utilizando um tubo curto ou um tubo estendido até certa profundidade do tanque, chamado de “tubo submerso”. Conforme ilustrado na Figura 2.4, quando o tubo não se estende até o fundo do tanque (Figura 2.4a), a turbulência gerada é elevada, promovendo maior formação de vapor. No método ilustrado na Figura b, com o tubo estendido, a turbulência no líquido é minimizada, liberando à atmosfera os vapores gerados, majoritariamente, pela expulsão do vapor em equilíbrio, que preencha o espaço vazio do tanque.

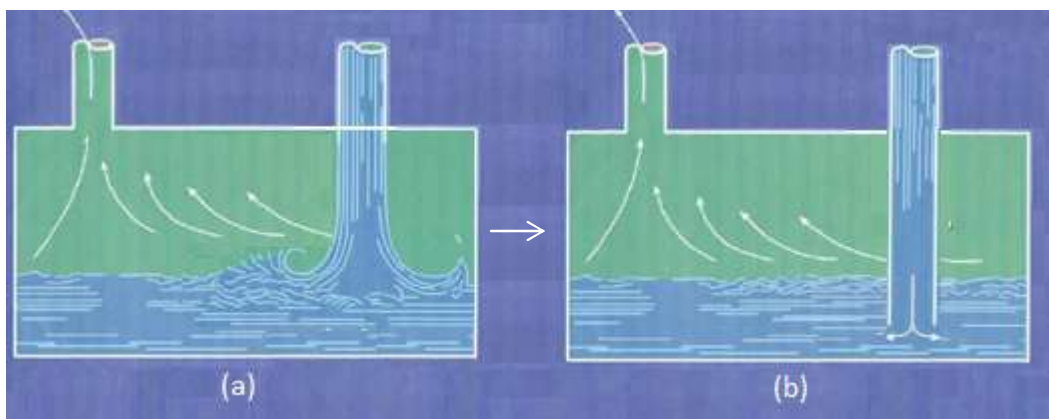


Figura 2.4: Formas de carregamento em tanque subterrâneo, sendo o método b extensamente utilizado. Adaptado de Souza,2004)

Conclui-se, então, que o tubo de enchimento estendido, submerso no líquido armazenado, apresenta uma menor taxa de emissão de voláteis, o que é comprovado pela EPA. Em seu relatório de emissões AP-42 (EPA, 2008), a agência estima uma taxa de 880 mg por litro de gasolina transferida ao tanque no cenário de tubo submerso, contra uma taxa de 1380 mg/L quando o tubo não é submerso. O tubo submerso é a configuração encontrada para os tanques subterrâneos de armazenamento instalados em postos de serviço, entretanto, ainda é possível encontrar tanques que apresentam o tubo não-submerso, o que pode provocar ainda mais impactos e perdas, dado a sua maior propensão de liberar vapores.

O cenário 2, também denominado “Estágio II”, é referente à operação de abastecimento de veículos clientes. Trata-se de operação intermitente em PRCs. Os vapores são emanados durante o bombeamento do combustível líquido para dentro do tanque do carro, que desloca o vapor, que estava em equilíbrio, para fora do tanque. Pode-se dizer que o volume de vapor deslocado para a atmosfera, neste cenário, é igual ao volume ocupado pelo combustível líquido adicionado ao tanque do veículo (Szwarc e Branco, 2012).

Como citado anteriormente, a norma NFPA 497 (1997) caracteriza a gasolina como um vapor denso. Ao ser emanado do tanque do veículo, o vapor tende a descer e ficar localizado próximo ao chão, conforme ilustrado na Figura 2.5 (NFPA, 1997).

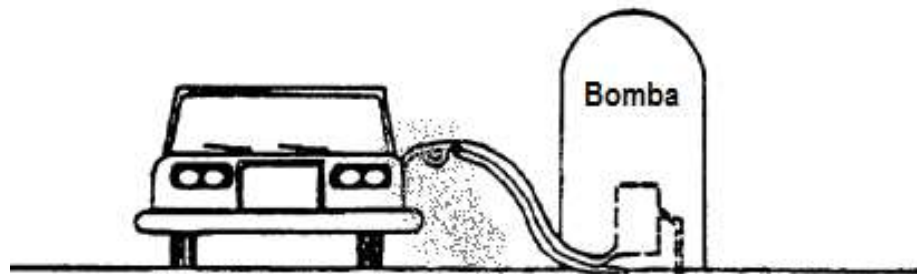


Figura 2.5: Vapores emanados durante o abastecimento (Adaptado de EPA, 2008).

Ainda para o Estágio II, é possível estimar o impacto desta atividade em termos de quantidade de compostos orgânicos que chegam à atmosfera. A EPA disponibiliza em seu relatório AP-42 (EPA, 2008) um valor médio para as perdas neste cenário, que podem ser estimadas a partir da equação 2.1.

$$E_R = 264,2 \times [(-5,909) - 0,0949 \times (\Delta T) + 0,0884 \times (T_D) + 0,485 \times (RVP)] \quad (\text{Eq.2.1})$$

Onde:

E_R = Fator de emissão, mg/L;

ΔT = diferença de temperatura entre combustível armazenado no tanque do veículo e do bombeado, °F;

T_D = temperatura do combustível bombeado, °F;

RVP = pressão de vapor Reid, psia.

Uma estimativa das perdas por este cenário pode ser efetuada sem muita dificuldade tomando como base valor médio disponibilizado na AP-42, para o fator de emissão, E_R , de 1320 mg por litro de gasolina abastecida (EPA, 2008). Considerando que um PRC de porte médio venda 5.000

litros em um dia de operação, é obtido um total de 6.600g de vapores de gasolina lançados ao ar diariamente apenas devido ao vapor emanado do tanque do veículo durante seu abastecimento.

Baseando-se em uma densidade média para a gasolina de 0,75 g/mL, pode-se estimar uma perda de 1,76 mL por litro abastecido. Supondo o mesmo posto que comercialize, em média, 5.000 litros deste combustível por dia de operação, as perdas podem chegar a 8,8 L/dia e 265 L/mês, apenas devido à operação de abastecimento de veículos clientes.

Pelo fato de estes números serem, de certa forma, notáveis, foi desenvolvida uma alternativa custo-efetiva para a redução da emissão neste cenário, através da adoção da tecnologia de Recuperação de Vapores de Abastecimento, conhecida internacionalmente como *Onboard Refueling Vapor Recovery* (ORVR). Esta tecnologia, principalmente difundida nos Estados Unidos e Canadá, consistem em adequações no projeto do tanque de combustível do veículo e a inclusão de uma válvula no tubo de abastecimento para impedir o retorno dos vapores para a atmosfera. Adicionalmente, estudos sobre a ORVR indicam uma eficiência de 98% na redução da emissão durante o abastecimento (Szwarc e Branco, 2012).

O cenário 3, referente às emissões devido à evaporação natural da gasolina, trata das perdas através do respiro do tanque. Estas perdas são menos significativas que aquelas observadas nos cenários anteriores, desde que nas condições normais de operação. Ou seja, quando considerado que não há mudanças significativas nas condições de temperatura e pressão no local de armazenamento. De acordo com a AP-42 (EPA, 2008), uma estimativa para a taxa de emissão para este cenário é de cerca de 120mg por litro de gasolina armazenada (EPA, 2008).

Até o momento, foram vistas as perdas evaporativas mais relevantes durante as atividades dos PRCs, que é resumida na Tabela 2.2 a seguir. Os cenários 1, 2 e 3, contribuem com a maior parte das perdas inerentes à operação normal do estabelecimento, embora não sejam os únicos possíveis.

Tabela 2.2 – Principais fontes de perdas por evaporação durante operação de PRCs e respectivos fatores de emissão de acordo com a EPA (Adaptado de EPA, 2008)

Cenários previstos		Taxa de emissão (mg/L) (EPA)
Cenário 1	Escape de vapor durante operação descarga de caminhão-tanque (Estágio I).	880 ¹
Cenário 2	Escape de vapor durante operação de abastecimento de veículos clientes (Estágio II).	1320
Cenário 3	Escape de vapor não forçado através dos respiros do tanque subterrâneo, devido à evaporação natural.	120

¹ Considerando abastecimento utilizando tubo submerso, mais comum às operações.

De acordo com Sharma *et al.* (2010), diversos estudos realizados por diferentes autores propuseram soluções matemáticas estimar as perdas por evaporação natural da gasolina. No entanto, estes modelos podem tornar-se extremamente complexos e de difícil aplicação prática. Deste modo, os autores propuseram um modelo log-linear que pode ser utilizado facilmente, conforme equação 2.2.

$$L_B = [(0,033\Delta T) + (0,00272T) + (0,0154P_r) + (0,056U_L) - 0,866] \times [0,85\text{Log}(N + 1)] \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde,

$$T = \frac{\left[\frac{(T_{L1} + T_{X1})}{2} + \frac{(T_{L2} + T_{X2})}{2} + \dots + \frac{(T_{LN} + T_{XN})}{2} \right]}{N} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde:

L_B = perda por evaporação natural, em %m/m;

ΔT = diferença entre a temperatura atmosférica e a temperatura da superfície do tanque;

N = número de dias analisados;

T = temperatura média nos dias analisados, °C;

T_{LN} = temperatura mínima a cada dia analisado, °C;

T_{XN} = temperatura máxima a cada dia analisado, °C;

P_R = pressão de vapor Reid, kPa;

U_L = razão entre a capacidade do tanque e o volume de líquido armazenado no mesmo;

Com este modelo proposto por Sharma *et al.* (2010) , é possível calcular a porcentagem perdida ao longo de um determinado período de dias para tanques acima do nível do solo.

Por sua vez o cenário 4 baseia-se nas perdas que rotineiramente ocorrem durante o manuseio do bico de abastecimento, devido à refluxos ou transbordamentos no tanque do veículo que está sendo abastecido. Neste tipo de cenário é difícil prever a quantidade de perdas, por depender de diversas condições como tipo de veículo, técnicas do operador, taxa de falha do dispositivo de abastecimento ou mangueira, etc (EPA, 2008). Outra característica importante que pode influenciar aumentando as perdas decorrentes do cenário 4 é a forma de serviço adotada no posto.

A EPA estima uma taxa de emissão para este cenário de 80 mg por litro de gasolina abastecida (EPA, 2008), o que evidencia uma perda menor, quando comparada aos demais cenários, principalmente aos estágios I e II, que foram mostrados na Tabela 2.2.

O quinto e último cenário mencionado decorre de eventos envolvendo derramamentos mais significativos de gasolina, que podem acontecer durante operações de abastecimento de automóveis ou descarga de caminhão-tanque. Desta forma, como este cenário não é intrínseco da operação rotineira, a estimativa de perdas deve ser feita com base em dados que evidenciem

a taxa de ocorrência, bem como magnitude do evento. O rompimento de uma mangueira de abastecimento é uma das falhas que pode dar origem a este cenário.

Para estimativas da emissão de voláteis a partir de poças formadas por derramamentos de médio ou grande porte, pode-se utilizar a equação fornecida por Crowl e Louvar (1990):

$$Q_m = \frac{MK A P^{sat}}{Rg T_L} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$K = K_0 \left(\frac{M_0}{M} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Onde:

Q_m = taxa de evaporação (lb_m/min);

K = coeficiente de transferência de massa (ft/min);

K_0 = coeficiente de transferência de massa para substância de referência (água) (ft/min);

M = massa molecular do líquido (lb_m / lbmol);

M_0 = massa molecular da substância de referência (água);

A = área de exposição (ft²);

P^{sat} = pressão de saturação do líquido (atm);

Rg = constante dos gases (ft³ atm / lbmol °R);

T_L = temperatura do líquido (°R);

Em suma, com os valores estimados pela EPA, é possível fazer uma estimativa total de emissões fugitivas de combustíveis à atmosfera. Os valores estimados anteriormente apresentam-se de forma condensada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Taxas estimadas de emissões fugitivas em diferentes cenários (Adaptado de EPA,2008)

Cenários previstos		Taxa de emissão (mg/L) (EPA)
Cenário 1	Escape durante operação descarga de caminhão-tanque (Estágio I).	880 ¹
Cenário 2	Escape durante operações de abastecimento de veículos clientes (Estágio II).	1.320
Cenário 3	Escape não forçado através dos respiros, devido à evaporação natural.	120
Cenário 4	Derramamento ou gotejamento durante abastecimento de veículos clientes	80
Cenário 5	Incidentes resultando em vazamentos com gotejamento ou formação de piscina.	Não disponível

¹ Considerando abastecimento utilizando tubo submerso, mais comum às operações.

É possível realizar uma estimativa utilizando os dados disponibilizados pela EPA, agora para os quatro primeiros cenários discutidos, também considerando uma comercialização diária de 5.000 litros e densidade da gasolina de 0,75 g/mL.

Neste caso, para uma taxa de emissão total para os cenários de 1 a 4 de 2.400 mg/L, o total de vapores de gasolina lançados à atmosfera é de 12.000g e a perda é estimada em 3,2 mL por litro de gasolina abastecida. As perdas chegam, então, à 16 L/dia e 480 L/mês, gerando uma perda percentual diária de 0,32%.

Durante as rotinas de verificação e controle de estoque, revendedores de PRC costumam considerar que perdas na faixa de 0,6% do volume de combustível são “aceitáveis”, ou seja,

“são perdas inerentes à operação” e não levantam indícios de vazamentos em tanques, problemas operacionais ou roubo. Este valor é instituído pela Portaria DNC nº 26/1992, que trata sobre o Livro de Movimentação de Combustíveis (LMC), utilizado para registro diário do estoque, e que alerta ao revendedor que perdas que ultrapassam o valor de 0,6% do volume requerem uma apuração do caso.

Embora este seja o valor regulamentado, muitas distribuidoras de combustíveis repassam aos seus revendedores que o ideal é obter um valor para perdas de cerca de 0,3%. Isto pode ocorrer, provavelmente, pelo fato de terem sido realizados estudos mais detalhados em seus centros de pesquisa que apontaram a valores menores e mais rígidos.

Percebe-se que este valor é muito semelhante ao valor considerado usual pelos distribuidores, de 0,3%, para verificação após as rotinas de controle de estoque e inventário. Portanto, os quatro primeiros cenários discutidos e as estimativas de emissão definidas pela EPA se aplicam ao contexto de postos revendedores de combustível.

2.2. Impactos causados pela presença de COVs no ar

Embora evitar totalmente a presença de COVs gerados pela atividade de PRCs na atmosfera seja inevitável no momento, estudos visando a redução das emissões são relevantes. A contribuição dos COVs na piora da qualidade do ar em centros urbanos não pode ser descartada.

Ao se tratar dos efeitos sobre o meio ambiente, a definição exata do termo “composto orgânico volátil” é de grande utilidade para entender sua atuação quando lançados na atmosfera.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 382 de 26 de Dezembro de 2006, que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, define-se composto orgânico volátil (COV) como um poluente que não possui característica química definida, tendo temperatura de ebulição de até 130°C na pressão atmosférica e que pode contribuir na formação dos oxidantes fotoquímicos (CONAMA, 2006).

Adicionalmente, de acordo com a EPA, os COVs são definidos como qualquer composto de carbono com reatividade fotoquímica, com exceção de monóxido e dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio (EPA, 2009).

Nos itens seguintes são discutidos os efeitos da presença de COVs no ar.

2.2.1. Impactos Toxicológicos

Alguns compostos orgânicos voláteis emanados pela gasolina são considerados como potencialmente depressores do sistema nervoso central (Barros, *et al.*, 2008), como hidrocarbonetos e aromáticos. Sua liberação e concentração no ar deve ser controlada para que a saúde humana não seja afetada. Este controle deve ser rígido principalmente nos locais de maior presença de contaminantes e pessoas, como em bases de distribuição e nos PRCs.

A gasolina possui compostos aromáticos leves, dentre eles, principalmente benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos, que formam o grupo conhecido como BTEX. Dentro deste grupo têm-se os hidrocarbonetos aromáticos mais solúveis e tóxicos, apresentando potencial cancerígeno que, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de parte por bilhão), agem como depressores do sistema nervoso central (Barros, *et al.*, 2008)

Dada a importância de controlar a emissão destes e de muitos outros compostos potencialmente nocivos, estudos em toxicologia e higiene industrial permitiram estimar quantidades limites seguras. São limites abaixo dos quais um ser humano médio poderia se expor sem que sofresse danos imediatos ou de longo prazo.

No caso de trabalhadores expostos durante 8 horas por dia e 5 dias por semana, foi definido o limite de exposição ocupacional denominado TLV-TWA (*Threshold Limit Value - Time Weight Average*) – ou Limite de Tolerância - Média Ponderada pelo Tempo. Este índice foi definido pela associação americana de higienistas industriais (ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Os trabalhadores não devem se expor à cenários onde a concentração dos

compostos no ar ultrapassem os limites estabelecidos, sobre pena de sofrerem danos imediatos ou de longo prazo. Os valores de referência para alguns compostos no ar são listados na Tabela 2.2. A Tabela apresenta também índices similares emitidos por outros órgãos ou associações.

Tabela 2.4: Limites de exposição TWA em diversos países. (Souza, 2004)

Substância	Limite de Exposição Ocupacional TWA para 8 horas (mg/m ³)						
	Comissão Européia	ACGIH ⁽¹⁾	França	Alemanha	Holanda	Suécia	Inglaterra
Gasolina	-	890	-	-	240	200	-
Benzeno	3,25	1,6	16	3,2 – 8 ⁽²⁾	3,2	1,5	16
1,3-Butadieno	-	4,4	-	11 – 34 ⁽²⁾	46	1	22
n-Butano	-	1950	1900	2400	-	-	-
n-Hexano	72	175	170	180	90	90	72
Tolueno	188	190	375	190	150	200	191
Xileno	221	440	435	440	210	200	441

(1) Os valores estabelecidos por este órgão são em ppm, a conversão para mg/m³ pode sofrer pequenas variações, dependendo de pressão e temperatura.

(2) Valores variam com a natureza da operação.

Devido à complexa e variada composição da gasolina, não há consenso quanto ao limite de exposição aos seus vapores de forma genérica, levando a valores que destoam fortemente de órgão a órgão, conforme exibido na Tabela 2.4 acima (Souza,2004).

Além do limite de exposição de longa duração (8 horas), a ACGIH definiu ainda, para algumas substâncias em particular, limites de curta exposição (15 minutos). Estes são denominados TLV-STEL (*Threshold Limit Value - Short Time Exposure Limit*). No caso da gasolina, a ACGIH determina a concentração de 1480mg/m³ como limite para exposições de curto tempo.

De acordo com Souza (2004), quando a exposição ocorre a baixas concentrações de vapores de gasolina, durante uma curta duração, e de forma não repetida frequentemente, há pouca

probabilidade de efeitos adversos à saúde. Entretanto, em situações de acidentes ou derrames, em que a exposição a elevadas concentrações de vapores de gasolina é potencialmente possível, deve ser dada maior atenção aos efeitos tóxicos. Do mesmo modo, exposições a baixas concentrações durante muitas horas ou repetidas diversas vezes ao longo da vida, também demandam atenção.

2.2.2. Impactos ao meio ambiente

Os impactos da presença de COVs na atmosfera sobre o meio ambiente devem-se, principalmente, pela sua característica de formar ozônio como um composto secundário, um dos poluentes mais presentes na névoa fotoquímica (*smog*) que pode ser observada com facilidade em grandes cidades como São Paulo e Tóquio, como uma neblina de tonalidade amarronzada. (Souza, 2004).

Embora a presença de ozônio na estratosfera seja um aspecto positivo para a vida no planeta, por proteger a superfície da Terra da radiação ultravioleta, quando a presença de ozônio se dá a nível terrestre, este representa um sério problema. Por ser um gás muito tóxico, pode afetar a saúde humana, além de danificar a agricultura e degradar materiais (Trotta, 2010).

A formação de ozônio se dá com a presença de dois grupos de precursores: os óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos voláteis. Além dos precursores, a radiação solar é requerida para iniciar e manter o ciclo fotoquímico de produção de ozônio (Souza, 2004).

Além da formação de ozônio e dos danos a seres humanos, os COVs presentes na atmosfera também podem causar prejuízos significativos a diversos seres vivos. Muitos destes seres são afetados por concentrações mais baixas do que aquelas indicadas nos limites de exposição estabelecidos à saúde humana (Souza, 2004).

Capítulo 3: Tecnologias de tratamento de COVs

Existem várias estratégias de controle de emissão de COVs, onde idealmente visa-se implementar melhorias ao processo de modo a minimizar ou zerar as emissões, atuando diretamente na fonte. Atuar na fonte significa realizar modificações nos compostos químicos empregados, no processo operacional ou nos equipamentos. Por exemplo, a substituição de matéria-prima, de forma a reduzir o uso de compostos que possam gerar COVs. Mudanças nas condições de operação, para minimizar a formação de COVs ou a sua volatilização, também são uma opção (Martins, 2004). Contudo, para o cenário específico dos postos de serviço, a estratégia de atuar na fonte de modo a eliminar ou reduzir a emissão orgânica volátil proveniente da gasolina é uma alternativa limitada e que carece de mais estudo, não estando no escopo deste trabalho. Deste modo, é necessário investir em soluções de controle após a emissão, tais como a destruição ou a recuperação do material liberado.

Um resumo com as metodologias mais conhecidas de controle de COVs é apresentado na Figura 3.1.

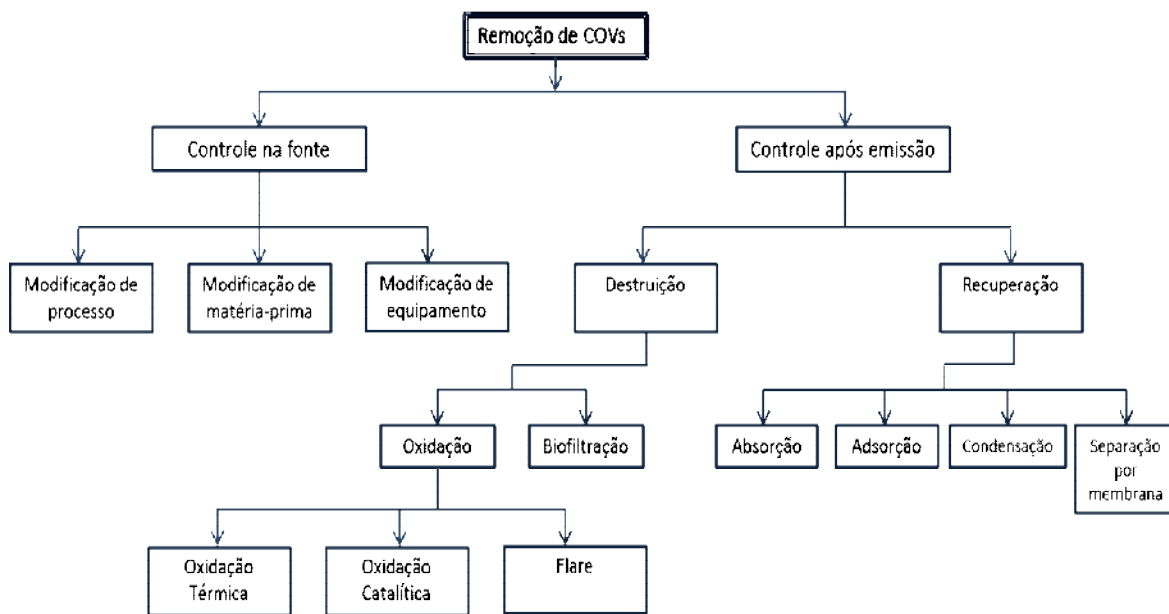


Figura 3.1: Técnicas de controle de COVs. (Adaptado de Martins, 2004)

De acordo com a Figura 3.1, as técnicas utilizadas para controlar COV após sua emissão seguem duas linhas básicas: destruição e recuperação. Ambas as técnicas são discutidas a seguir, com um foco maior nas técnicas recuperativas, por apresentarem potencial retorno econômico e se enquadrarem no cenário exposto de PRCs.

3.1. Técnicas de Destruição

As técnicas que envolvem destruição dos COVs formados em geral utilizam queimas (oxidação térmica, catalítica e “flare”) ou digestão por microorganismos (biofiltração). Embora a combustão dos compostos emitidos seja considerada uma técnica simples e amplamente usada na indústria do petróleo, onde o “flare” está presente em qualquer refinaria, seu emprego em postos de gasolina parece improvável. Ao mesmo tempo, esta abordagem elimina a possibilidade de recuperação do produto e de medidas mais ambientalmente corretas. Adicionalmente, o calor gerado pela combustão não é economicamente aproveitável (Assunção,2003).

3.1.1 Métodos envolvendo queima

Os sistemas de oxidação, térmica ou catalítica, são capazes de operar com correntes de compostos orgânicos voláteis contendo de 100 até 2.000 ppm. Recomenda-se não trabalhar com correntes com concentração de COVs próximas ao LEL (Limite Inferior de Explosividade), devido ao risco de explosão no interior do equipamento.

Os populares sistemas de oxidação térmica, também conhecidos como incineradores, são projetados para destruir de 95 a 99% de praticamente todos os COVs, operando com capacidade de cerca de 28 a 14.000 m³/min e tempo nominal de residência entre 0,5s e 1,0s (Khan & Goshal, 2000). A combustão ocorre, neste sistema, a temperaturas entre 704 e 982°C, sendo a temperatura exata uma função do tipo e concentração da corrente a ser tratada e da

Eficiência de Remoção e Destruição (ERD) desejada (Khan & Goshal, 2000). Para elevada eficiência torna-se necessário um tempo de residência maior e altas temperaturas.

Quando optado pelo uso destes incineradores, é possível optar entre dois tipos de sistemas de recuperação de energia térmica: regenerativo ou recuperativo. A recuperação da energia térmica visa diminuir os custos de operação, reduzindo consideravelmente o consumo de combustível. Ambos operam através do pré-aquecimento da corrente que entra na câmara com calor gerado pela combustão. Os sistemas regenerativos (Figura 3.2a) utilizam-se de leitos cerâmicos para capturar o calor dos gases que saem zona de combustão e não são muito compatíveis com processos cíclicos. Os sistemas recuperativos (Figura 3.2b) utilizam-se de um simples trocador de calor metálico, normalmente casco-tubo, sendo mais apropriados para operações cíclicas (van der Vaal et al, 1991 ; Khan & Goshal, 2000).

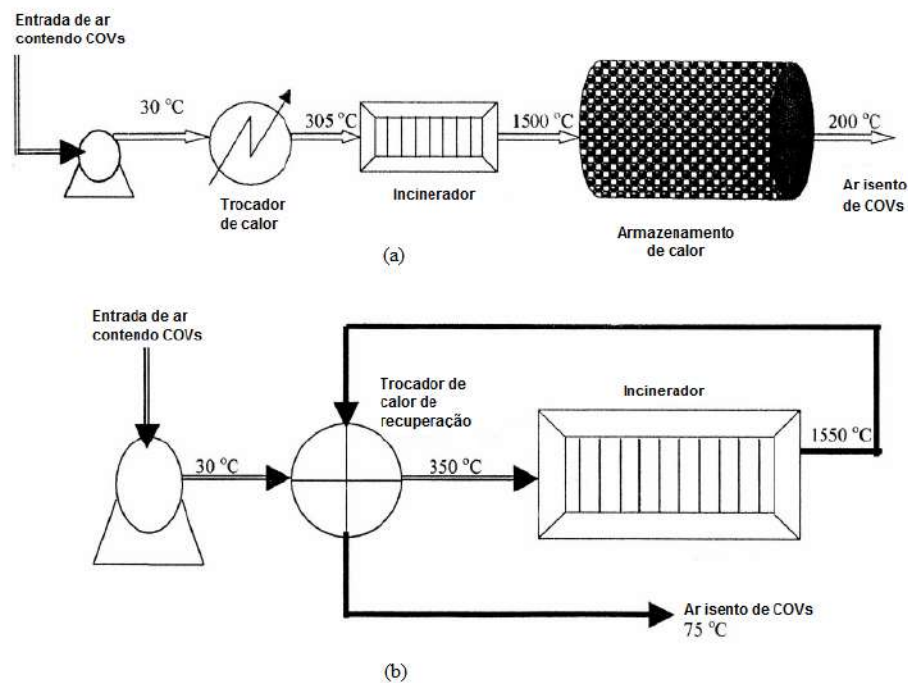


Figura 3.2: Esquemático dos sistemas de incineração com recuperação de energia térmica. (a) Regenerativo (b) Recuperativo (Adaptado de Khan & Goshal, 2000).

Os sistemas de oxidação catalítica realizam a combustão dos COVs de forma similar aos sistemas de oxidação térmica, operando com capacidade menor, cerca de 28 a 2.800 m³/min (Khan & Goshal, 2000).

A principal diferença deste sistema para a oxidação térmica consiste na temperatura de operação mais baixa, entre 371 e 482°C, que é alcançada devido ao uso de catalisadores responsáveis pela redução da energia requerida para que ocorra a combustão (Khan & Goshal, 2000). A corrente de entrada é pré-aquecida, geralmente, utilizando-se um trocador de calor recuperativo, apresentado na Figura 3.3.

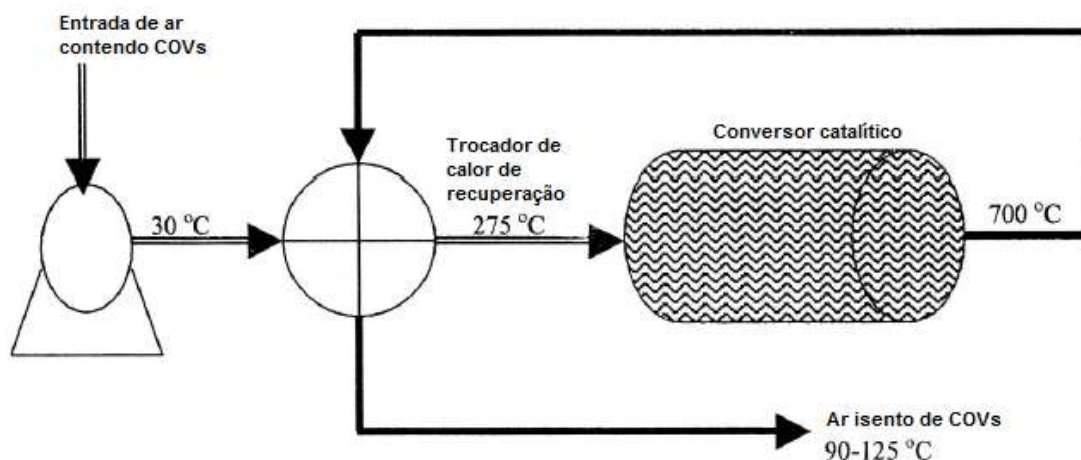


Figura 3.3: Esquemático dos sistemas de oxidação utilizando conversor catalítico. (Adaptado de Khan & Goshal, 2000)

Ainda envolvendo processos de controle por oxidação, utiliza-se de técnica de "flare", onde COVs são transportados para um local remoto, normalmente mais elevado, e, então, queimados em chama aberta. Utiliza-se um queimador projetado especialmente para esta técnica, com auxílio de combustível e uso de vapor ou ar para promover a mistura. Este método permite a destruição de mais de 98% dos COVs entrantes na chaminé (Stone, Lynch, Pandullo; 1992).

O processo de flare deve ser projetado adequadamente de forma a minimizar a geração de alguns sub-produtos não desejáveis, como SO_x, NO_x e monóxido de carbono, gerados quando existe queima parcial (Stone, Lynch, Pandullo; 1992).

3.1.2 Método biológico

Dentre os mecanismos de destruição de COVs, além da utilização de sistemas de queima por oxidação, encontra-se a biofiltração. Trata-se de um sistema biológico, conhecidamente eficaz no tratamento de odores de correntes, e que vem sendo estudado e industrialmente empregado para eliminar COVs. Atualmente está em uso em apenas alguns países, não sendo comum no Brasil (Soares, 2006). Esta abordagem, quando comparada com outras técnicas, apresenta um custo operacional menor, muito devido ao fato de a destruição ocorrer em temperatura ambiente, economizando energia no processo (Mikami, 2011).

A biofiltração consiste no uso de biofiltros, onde o gás é forçado a passar por um suporte onde os microrganismos formam um biofilme responsável por tratar a corrente. O tratamento ocorre através da oxidação promovida pelos microrganismos ali presentes. Deve-se umidificar o sistema utilizando-se, como exemplo, aspersão de água, processo importante para o metabolismo do biofilme. É necessário ainda suprir o sistema com quantidades de carbono, nitrogênio e fósforo adequadas, promovendo o crescimento bacteriano (Mikami, 2011).

Em suma, o sistema de biofiltração é baseado na adsorção dos COVs em meio sólido com posterior ação de bactérias aeróbias, transformando-os em compostos menos agressivos. O sistema pode ser aberto ou fechado, com leitos normalmente formados por terra ou cascas de árvore em seu interior, esquematicamente mostrado na Figura 3.4.

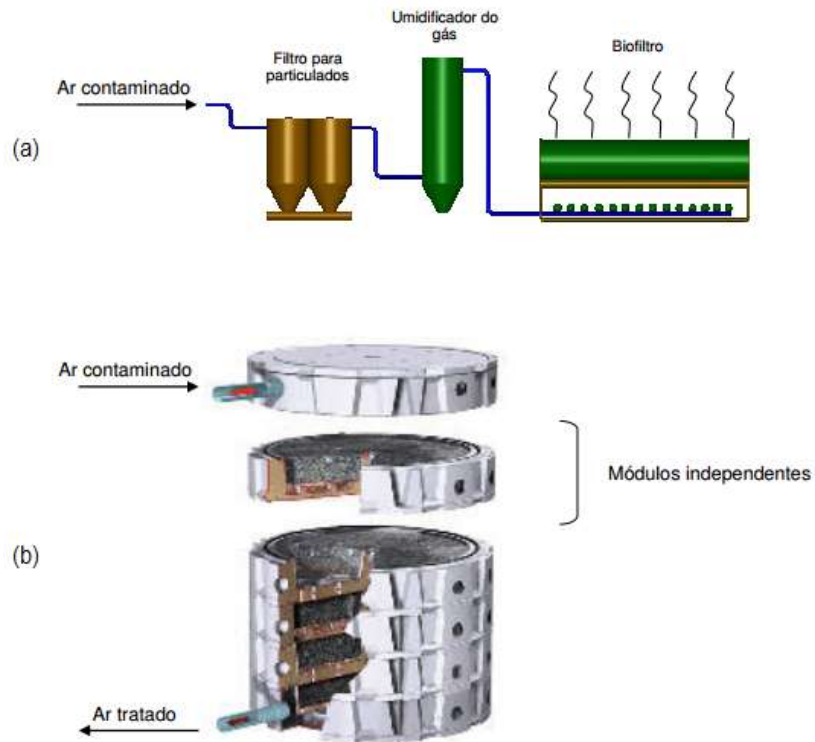


Figura 3.4: Biofiltração para destruição de COVs, (a) sistema aberto e (b) sistema fechado. (Adaptado de Soares, 2006).

3.2. Técnicas de Recuperação

3.2.1. Absorção

A absorção é uma operação unitária difusional, em que um ou mais componentes (contaminante ou soluto) da mistura gasosa de alimentação se dissolve no líquido (absorvente ou solvente) (Fogler, 2002). Ou seja, a absorção está fundamentada na solubilidade preferencial, sendo a eficiência do processo altamente dependente do solvente utilizado.

A taxa de transferência de massa da fase gasosa à líquida também pode ser um fator limitante do processo. É essencial que a corrente gasosa contendo o contaminante seja intimamente misturada com o líquido absorvente, de maneira a proporcionar uma grande superfície de

contato entre as fases. Para isso existem diversos equipamentos disponíveis, tais como colunas de spray, colunas de borbulhamento, colunas recheadas e coluna com pratos. As colunas recheadas são as mais utilizadas, já que, além de proporcionar uma grande superfície de contato entre as fases, as vazões de líquido e vapor, geralmente, não sofrem muita alteração ao longo do processo (McCabe, Smith e Harriot, 1993).

Na Figura 3.5 são apresentados os tipos de coluna empregados no tratamento de efluentes gasosos via absorção. Os fluxos de líquido e de gás foram dispostos em contracorrente, pois, dessa maneira, há maximização da transferência de massa entre as fases líquida e vapor (Poddar, 1995).

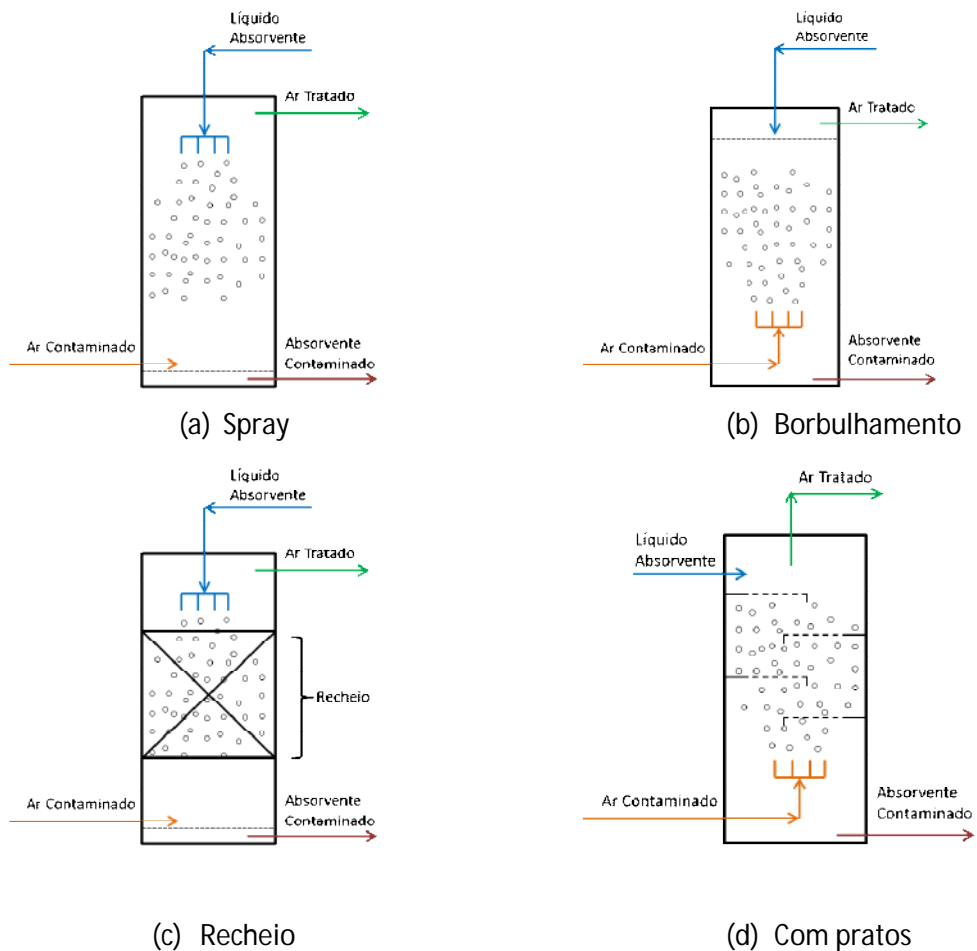


Figura 3.5: Esquema de Colunas absorvedoras (adaptado de Welty et al. (2008))

A força motriz para a transferência de massa é a diferença entre a pressão parcial do solvente presente na fase gasosa ($p_{A,G}$) e a concentração deste mesmo componente na fase líquida ($C_{A,L}$). Como as unidades são distintas, é necessário expressar $p_{A,G}$ em termos de concentração ou $C_{A,L}$ em termos de pressão. Para isso, através da análise da curva de equilíbrio da Figura 3.6, é possível verificar que $p_{A,G}$ se encontra em equilíbrio com C_{A^*} , e $C_{A,L}$ se encontra em equilíbrio com p_{A^*} . Portanto, tem-se que a força motriz para transferência de massa do soluto da fase gasosa para a fase líquida é $p_{A,G} - p_{A^*}$ (em termos de pressão) ou $C_{A^*} - C_{A,L}$ (em termos de concentração) (Welty et al, 2008). Assim, pode-se dizer que quanto maior a pressão parcial do soluto de interesse na fase gasosa e menor concentração do mesmo na fase líquida, maior será a eficiência do processo (Souza, 2004).

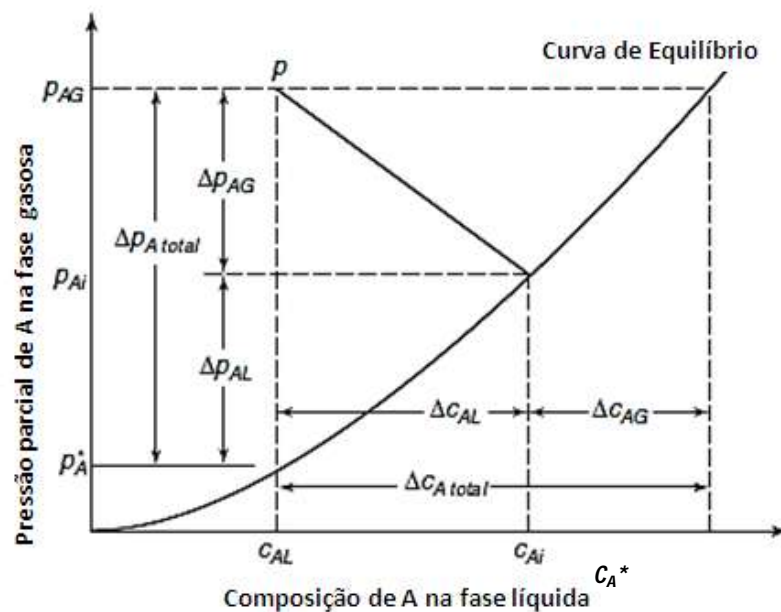


Figura 3.6: Gráfico explicativo da força motriz do processo de transferência de massa (Adaptado de Welty et al, 2008)

Dependendo dos componentes presentes na corrente gasosa de alimentação e do solvente empregado, a absorção pode ser física ou química.

Na absorção física, o componente a ser absorvido é mais solúvel no absorvente líquido do que em outros componentes do fluxo de gás, mas não reage quimicamente com o absorvente. O equilíbrio de concentrações do soluto na fase líquida é fortemente dependente da pressão parcial na fase gás (Oliveira, 2005).

Enquanto isso, a absorção química pode ser reversível ou irreversível. Na absorção química reversível, há reação química entre o poluente e o adsorvente para formar um produto de reação através de uma ligação fraca. O efluente pode ser encaminhado a um equipamento de separação para recuperação do composto de interesse. Na absorção química irreversível, o soluto reage com o absorvente, formando um produto que não pode ser facilmente decomposto para regenerar o solvente e/ou soluto. Entretanto, a absorção química apresenta a vantagem de reduzir a concentração do poluente no líquido, minimizando o tamanho do sistema de absorção (Cussler, 2009).

Um sistema de absorção para a recuperação de COV's pode ser projetado para lidar com vazões de 3.400 a 170.000 m³/h e concentrações na faixa de 500 a 5.000 ppm. O processo de absorção é mais eficiente em concentrações altas de COV's, sendo a sua aplicabilidade limitada pela disponibilidade de um solvente adequado. Geralmente, para tratar os vapores de gasolina, utiliza-se querosene entre -25°C e - 30°C (Martins, 2004).

A eficiência final do processo de recuperação não é limitada apenas pela capacidade de absorção, mas também pela subsequente necessidade de regeneração tanto dos vapores de gasolina quanto do solvente presentes no efluente líquido.

Para isso, os sistemas de absorção requerem várias unidades auxiliares ao leito de absorção principal, como condensadores, trocadores de calor, compressores e diversas bombas (Poddar, 1995). Por essa razão, esses sistemas são mais indicados para plantas industriais do que postos de gasolina. Na Figura 3.7, tem-se um exemplo de uma configuração possível para um sistema de recuperação de COV's por absorção, com subsequente etapa de regeneração do soluto e do solvente pela técnica de dessorção.

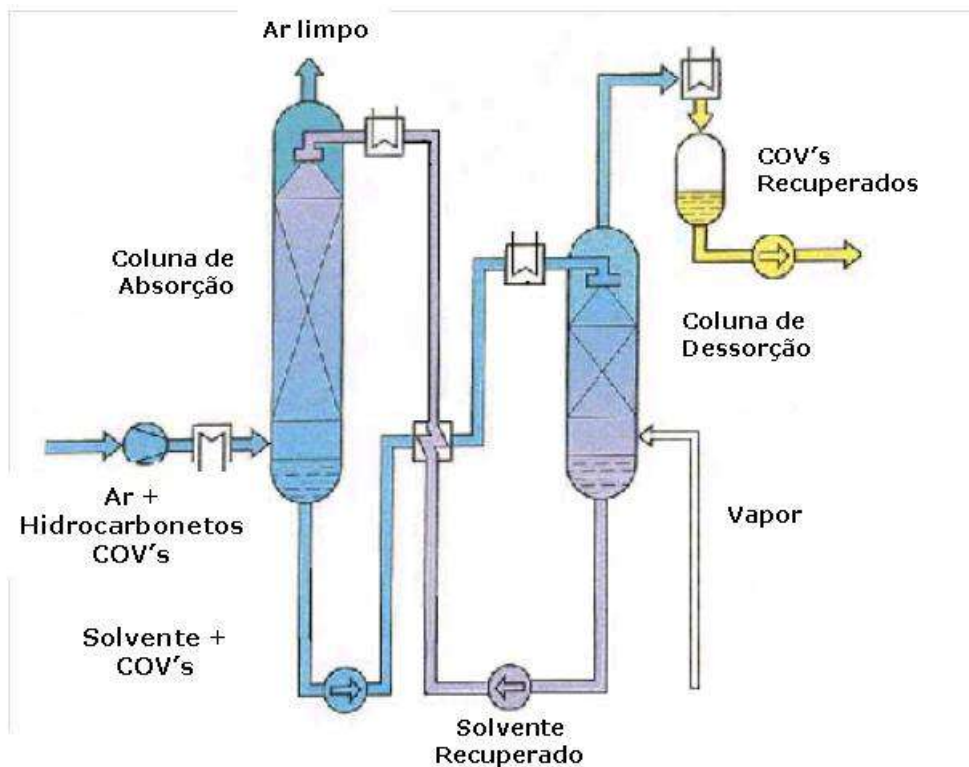


Figura 3.7: Configuração de um possível sistema de recuperação de COVs por absorção (Souza, 2004).

A principal desvantagem desta técnica é que, apesar do leito de absorção eliminar o problema de um fluxo de gás contaminado, o processo acaba gerando um efluente líquido que precisa ser gerenciado.

3.2.2. Adsorção

Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a capacidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (adsorvato), o que permite separá-las das demais componentes dessas soluções (Gomide, 1988). Neste processo, a transferência de massa se dá pelo contato de um fluido que percola entre os vazios de um leito contendo estes sólidos adsorventes, como mostrado na Figura 3.8 a seguir.

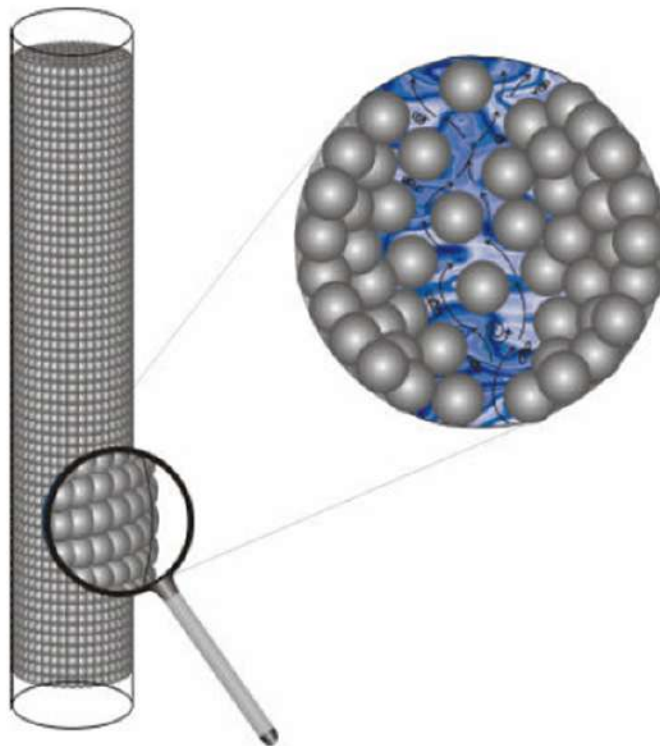


Figura 3.8 – Escoamento de um fluido entre os interstícios de um leito de adsorção. (Lavich, 2003).

Este fenômeno é fortemente dependente do sólido que será usado como adsorvente. O processo é viável quando a área específica do sólido tem ordem de grandeza de 10^2 m²/g (Richardson, Harker e Backhurst, 2002 e Walas, 1990). Isso se deve ao fato de que o acúmulo das moléculas presentes no fluido por unidade de área do sólido é pequeno (Perry e Green, 1997). Portanto, quanto maior a área específica do adsorvente, maior é a capacidade de adsorção.

No item a seguir, algumas classes de adsorventes comercialmente disponíveis são apresentados. Em seguida, no item 3.2.2.2, distingue-se os dois tipos de adsorção existentes. Para finalizar, no item 3.2.2.3, são introduzidos breves comentários em relação à adsorção de COV's.

3.2.2.1 Adsorventes

Existe um grande número de adsorventes comerciais atualmente em uso, entre os quais se incluem adsorventes tradicionais como alumina ativada, sílica gel e carvão ativado. Entre os recentemente desenvolvidos citam-se aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas. Estes adsorventes podem ser divididos em dois segmentos, o de materiais inorgânicos e o de materiais orgânicos, conforme mostrado abaixo.

a) **Materiais Inorgânicos:**

- i) **Alumina Ativada:** Produzida a partir de alumina hidratada, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n=1$ ou 3), por desidratação (calcinação), sob cuidadosas condições de controle, para obter $n=0,5$. É um material opaco branco ou bege, que tem aparência de calcário. Vários tipos são produzidos por diferentes fabricantes, sendo que as principais distinções estão na estrutura cristalina da alumina (Knaebel, 2003).
- ii) **Silicas:** Compostos de sílica são naturais ou sintéticos, podendo ser claros ou levemente matizados, transparentes ou translúcidos e muito utilizados como agentes dessecantes ou adsorventes. As áreas de superfície efetiva variam de 300 a 900 m^2/g , dependendo da densidade, onde os materiais mais pesados possuem poros mais finos e maiores áreas superficiais. Para aplicações de adsorção em fase gasosa, requerem temperaturas de cerca de 200°C (Knaebel, 2003).
- iii) **Zeólitas:** São aluminossilicatos, formados por misturas estequiométricas entre alumina e sílica, com aparência, normalmente, branca e opaco, apresentando textura de giz. Dependendo da concentração de cada um dos seus componentes, as zeólitas adquirem diferentes características como, por exemplo, hidrofobicidade quando há predominância de sílica em sua estrutura, e hidrofiliabilidade quando predominante em alumina. Para aplicações de adsorção em fase gasosa, normalmente a ativação da zeólita exige condições mais severas do que a sílica ou alumina, requerendo temperaturas da ordem de 300°C sob vácuo ou purga de gás inerte (Knaebel, 2003).

b) Materiais Orgânicos:

- iv) **Carvão ativado:** Constituído por materiais carbonosos porosos, é uma classe importante e amplamente utilizada, seja como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisadores. (Valência, 2007). Assim como as zeólitas, são diversas as formas de carvão ativado que podem ser utilizadas e, ainda mais diversas, são as matérias-primas utilizadas. (Knaebel, 2003). Produzidos a partir de materiais com alto teor de carbono, como carvões minerais, madeiras, resíduos de petróleo, cascas de frutas, ossos, entre outros, as etapas de produção envolvem, basicamente, carbonização (pirólise) e ativação (via gases oxidantes) para formar os poros internos do material. Com isso, utilizam-se condições distintas para se obter diferentes conformações dos poros, levando a variados tipos de áreas superficiais e capacidades de adsorção (Knaebel, 2003).

De acordo com Hoinashi (2007), o carvão ativado convencional vem sendo substituído pelas fibras de carbono ativado (FCA). Estas apresentam elevada capacidade de adsorção, altas taxas de transferência de massa (tanto na adsorção quanto na dessorção) e são mais fáceis de manusear que o carvão na forma granular ou em pó. Quando comparadas ao carvão ativado convencional, as fibras são mais compactas e apresentam uma rápida cinética de adsorção, com baixa perda de carga ao longo do leito adsorvente (Hoinashi, 2007). Devido à sua grande quantidade de microporos, as fibras podem alcançar áreas superficiais acima de 2500 m²/g. (Hoinashi, 2007).

- v) **Polímeros:** Os adsorventes poliméricos possuem, normalmente, um formato esférico. Inicialmente, foram originados de partículas inertes que foram tratadas a fim de produzir resinas de troca iônica, sendo normalmente copolímeros de estireno/divinilbenzeno (Knaebel, 2003). Sua área superficial é menor quando comparada com a do carvão ativado, e custam cerca de 10 vezes mais que outros adsorventes disponíveis no mercado. Entretanto, para alguns casos, os materiais poliméricos possuem uma alta performance, especialmente quando utilizados para processos incluindo produtos de alto valor agregado (Knaebel, 2003).

3.2.2.2 Adsorção Física e Química

A adsorção não é limitada somente pela disponibilidade de área e volume de poros do adsorvente, mas também pela natureza física e química do sólido e do componente a ser adsorvido. Esta natureza somada a alguns outros fatores, como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente, irá ditar a intensidade das forças de ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (Gomide, 1988). Então, dependendo desta intensidade, classifica-se a adsorção em física ou química.

a) Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente são fracas, como nas ligações de Van Der Waals e/ou nas ligações eletrostáticas de polarização (Muranaka, 2010). Ou seja, não há compartilhamento de elétrons. Por isso, as espécies adsorvidas são quimicamente idênticas àquelas que estão na fase fluida. Dessa forma a natureza química do fluido não é alterada pela adsorção e, subsequentemente, pela dessorção (Perry e Green, 1997). A dessorção é o processo inverso à adsorção, em que os componentes retidos na superfície do sólido irão migrar de forma espontânea (no caso de adsorção física) para a fase fluida.

É válido ressaltar que a adsorção é invariavelmente exotérmica, pois, para que um estado seja energeticamente estável, é necessário que seu estado anterior seja mais energético. Então, quando o adsorvato forma uma ligação intermolecular com o adsorvente, o primeiro libera a energia que possuía quando estava na fase fluida. De acordo com a literatura (Gomide, 1988 e Muranaka, 2010), esta energia liberada é baixa, variando entre 10 e 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. No próximo capítulo, esta questão será mais amplamente detalhada.

Uma das principais vantagens deste tipo de adsorção é a reversibilidade do processo, ou seja, é possível recuperar os componentes adsorvidos em sua forma original por um simples mecanismo de dessorção. Esse mecanismo pode ser, por exemplo, um pequeno aumento de temperatura, diminuição da pressão, redução da concentração da fase fluida, etc. O aumento

da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a liberação das moléculas adsorvidas (Muranaka, 2010).

b) Adsorção Química

A adsorção química, ou quimisorção, ocorre mediante a formação de uma ligação química efetiva, iônica ou covalente, entre o composto adsorvido e a superfície do adsorvente. O compartilhamento de elétrons na adsorção química resulta na alteração da estrutura eletrônica da molécula quimissorvida (Fogler, 2002). A quimisorção de um gás, geralmente, ocorre apenas em temperaturas altas e pode ser irreversível. A energia de adsorção envolvida no processo está compreendida entre 50 e 200 kJ.mol⁻¹. A dessorção só é alcançada quando uma grande quantidade de energia é fornecida através uma nova etapa de aquecimento em altas temperaturas (Muranaka, 2010).

É importante ressaltar que as superfícies dos adsorventes são, muitas vezes, física e/ou quimicamente heterogêneas, e as energias de ligação podem variar bastante de um sítio para outro Perry e Green, 1997, levando a uma adsorção não uniforme.

3.2.2.3 Adsorção na Recuperação de Vapores de Gasolina

A técnica de adsorção aplicada a vapores de gasolina é uma tecnologia bastante promissora, apresentando custo competitivo, especialmente diante de todos os impactos que estes compostos orgânicos podem causar quando lançados à atmosfera. Além disso, possui alta eficiência de adsorção de uma ampla quantidade de substâncias e faixa de concentrações, além de não haver formação de outros compostos (Souza, 2004).

Geralmente, compostos de baixo peso molecular (C1 – C3) não são removidos com eficiência, devido à lenta adsorção ao leito (Souza, 2004). Porém, como a concentração dos mesmos nos vapores de gasolina é quase nula, não se trata de um ponto de preocupação. O que muitas

vezes torna o projeto trabalhoso, é a necessidade de informações precisas do equilíbrio e da cinética da adsorção para o par adsorvente – soluto. (Sharkawy et al., 2008).

No próximo capítulo, este processo será mais amplamente detalhado, concentrando-se na adsorção de compostos orgânico voláteis.

3.2.3. Condensação

A concentração de contaminantes (COV's e outros compostos tóxicos no ar) em uma corrente gasosa pode ser reduzida através do uso da técnica de condensação. A condensação pode ser alcançada através da redução da temperatura do gás, pelo aumento da pressão do mesmo ou através da combinação de ambos os processos. Como não é economicamente viável comprimir grandes volumes de gás encontrados em operações de redução de poluição atmosférica, geralmente utiliza-se a operação de redução de temperatura (Almeida, 2005).

À medida que a temperatura do efluente gasoso é reduzida, tanto a energia cinética média das moléculas do gás quanto o volume ocupado pelo gás diminuem, sendo o segundo efeito consequência do primeiro. A redução da velocidade das partículas facilita o choque entre elas, propiciando que a condensação dos contaminantes orgânicos se inicie (Hoinashi, 2007). Esta fase começa quando a temperatura do sistema atinge a temperatura do ponto de orvalho da mistura, ou seja, quando a pressão parcial do poluente é igual a sua pressão de vapor (Almeida, 2005). Conforme a condensação ocorre, a temperatura do sistema precisa ser ainda mais reduzida, para que os compostos mais leves, com pressões de vapor mais altas, também sejam condensados.

Richards (2000) e Poddar (1995) ressaltam que o processo é mais eficiente para COV's com temperatura de ebulição superior a 38°C e em concentrações relativamente altas (5000 ppmv). Baixas temperaturas de ebulição necessitam de resfriamento extremo ou pressurização muito alta, o que aumenta muito os custos de operação.

Os sistemas de condensação podem ser divididos em duas categorias em relação à temperatura de operação que conseguem alcançar: convencionais e criogênicos.

Os condensadores convencionais operam na faixa de 4° a 27°C, utilizando água resfriada, enquanto que sistemas criogênicos e de refrigeração operam na faixa de -45° a -65°C, podendo chegar a -195°C quando nitrogênio líquido é empregado (Poddar, 1995). Apesar destes últimos apresentarem uma eficiência muito maior quando comparados aos convencionais, são consideravelmente mais complexos e caros (Poddar, 1995).

Adicionalmente, essas duas classes de condensadores ainda podem ser divididas em outras duas: equipamentos de contato via superfície (indireta) ou de contato direto (Richards, 2000).

A primeira funciona como os trocadores de calor mais usualmente empregados na indústria, onde um fluido de resfriamento circula internamente a um conjunto de tubos ou serpentinas e a mistura gasosa a ser tratada circula externamente. A mistura gasosa, ao longo do caminho percorrido, troca calor com o fluido de resfriamento, reduzindo a temperatura do efluente gasoso e proporcionando a condensação dos contaminantes voláteis. Condensadores de superfície são geralmente trocadores de calor do tipo casco-e-tubo, conforme apresentado na Figura 3.9 (Richards, 2000).

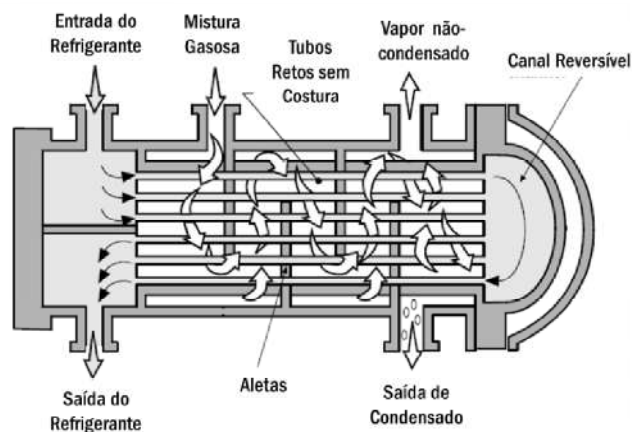


Figura 3.9 – Condensador 1-2: trocador de calor do tipo casco-e-tubo (Richards, 2000)

Por outro lado, nos sistemas de condensação por contato, há o contato direto entre o fluido refrigerante e a mistura gasosa. Essa operação é usualmente realizada em torres de spray, conforme mostrado na Figura 3.10, ou ejetores de jatos d'água. Um condensado é gerado após esta etapa, sendo este rico em contaminantes provenientes da fase gasosa. O condensado é composto não apenas pelos contaminantes, mas também pelo líquido arrefecedor. Portanto, é necessária uma etapa posterior para realizar a separação do produto de interesse (Hoinashi, 2007). Se o vapor é solúvel no fluido refrigerante, a absorção também ocorre durante o processo, aumentando a quantidade de contaminante que pode ser removido (Richards, 2000).

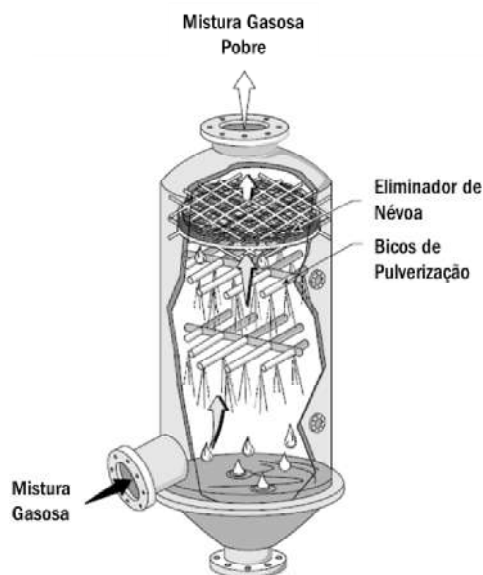


Figura 3.10 – Equipamentos de contato direto (Richards, 2000)

Comparativamente, a principal vantagem da condensação via superfície é a geração de um produto de elevada pureza, sem que haja necessidade de qualquer processamento adicional (Martins, 2004). Além disso, de acordo com Poddar (1995), possibilita lidar com compostos orgânicos que se mostram problemáticos na dessorção do carvão ativado no processo de

adsorção. A condensação via superfície, porém, apresenta elevados gastos de energia e manutenção constante (Poddar, 1995).

Na condensação via superfície, para que se obtenha uma alta eficiência de recuperação de COV's (90-95%), é necessário atingir temperaturas tão baixas quanto -73° a -130°C . Para que tais temperaturas sejam alcançadas é necessário o uso de mais de um estágio de condensação, sendo a temperatura do segundo estágio inferior a do primeiro, ou o consumo de nitrogênio líquido (Poddar, 1995). Em relação à manutenção, a unidade tem que ser descongelada periodicamente, obrigando a paralisação da mesma e requerendo eventualmente a instalação de outro sistema completo de refrigeração (Belem e Vargas, 2008).

Enquanto isso, a condensação através de contato direto apresenta a vantagem da transferência de calor entre as fases ser máxima, permitindo que as temperaturas do processo não sejam tão baixas quanto na condensação via superfície. Consequentemente, os custos relacionados ao consumo de energia não são tão altos. Em contra partida, como os poluentes são transferidos da fase gasosa para a fase aquosa, há necessidade de posterior tratamento do efluente líquido, onerando esta técnica de recuperação (EPA, 1992).

3.2.4. Membrana Seletiva

O princípio de separação por membrana é chamado de permeabilidade seletiva ou seletividade molecular (Almeida, Coelho e Farias, 2005). A permeabilidade depende do grau de afinidade de certos compostos com a membrana, por isso o termo "permeabilidade seletiva". Os componentes capazes de permear a membrana, ou seja, atravessá-la, são os com maior afinidade pela mesma. A essa corrente dá-se o nome de permeado. Outros compostos menos permeáveis, isto é, que possuem menor afinidade, ficam retidos na barreira imposta pela membrana. Nesse sentido, essa corrente recebe o nome de retentado (Pinto, Araújo e Medeiros, 2009). A Figura 3.11 representa o processo em questão. Tanto o permeado quanto o retentado podem ser o produto de interesse de um determinado processo.

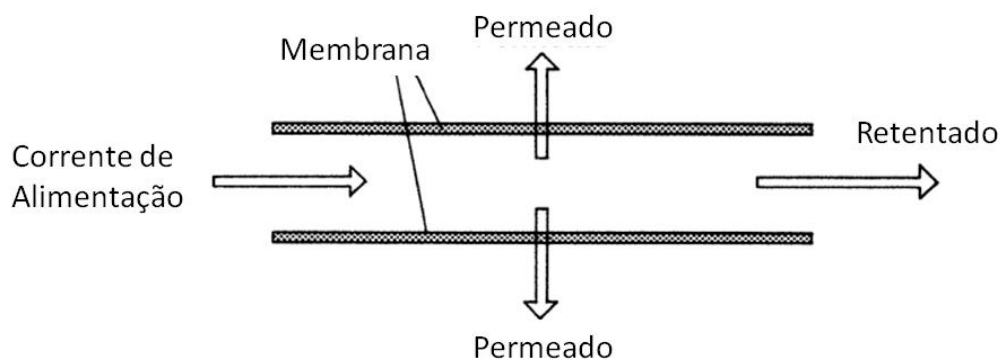


Figura 3.11 – Processo de Separação por Membranas. (Adaptado de Richardson, Harker e Backhurst, 2002).

A força motriz do processo de permeação de gases é a diferença de pressão parcial dos componentes nas diferentes fases. Ou seja, haverá permeação das moléculas no sentido da maior pressão parcial para a menor pressão parcial. Quanto maior a diferença de pressão, maior a separação. No entanto, também deve ser considerado o fator seletividade envolvido, que dependerá basicamente de duas propriedades que são descritas na sequência.

A permeabilidade da membrana face a cada componente, ou seja, a seletividade, depende da solubilidade e da difusividade de cada composto da corrente gasosa de alimentação na membrana. A solubilidade está relacionada com a interação molecular entre o composto gasoso e a membrana (afinidade molecular), enquanto a difusividade depende do tamanho e da forma das moléculas gasosas em questão (Alexandre, 2011). Vale ressaltar que membranas são sistemas de separação, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo (Pinto, Araújo e Medeiros, 2009).

Há dois tipos de membranas que podem ser utilizados para separação de COVs de uma corrente de ar. Uma mais permeável aos compostos orgânicos, e outro aos componentes do ar. Membranas de borracha (por exemplo, borracha natural) são bastante utilizadas para permeação de COVs, enquanto membranas plásticas (como polieterimida) são empregadas quando se deseja a passagem preferencial de moléculas do ar (Martins, 2004).

A quantidade de material que deve atravessar a membrana, em combinação com a permeabilidade da mesma, determina a área de superfície requerida para a membrana. Para o caso analisado neste trabalho, a quantidade de moléculas de ar é geralmente significativa, de modo que a área superficial da membrana necessária para fazer a separação também seria muito grande, aumentando, assim, tanto os custos operacionais quanto o capital de investimento (Almeida, 2005 e Poddar, 1995). Nesse sentido, membranas de borracha são muito mais utilizadas do que as de plástico. Porém, membranas de borracha não são economicamente viáveis para reduzir a concentração de COVs no retentado para valores menores que 200-100 ppmv (Poddar, 1995). Quando concentrações desta ordem de grandeza são requeridas, faz-se necessário o uso de membranas plásticas.

Uma técnica que vem sendo bastante estudada para recuperação de COVs é a combinação das tecnologias de membranas e condensação. Um diagrama esquemático para este processo é apresentado na Figura 3.12. Primeiramente, a corrente gasosa rica em COV é comprimida. Em seguida, o gás comprimido passa pelo condensador, onde uma corrente de COV líquido é gerada. O condensador é utilizado para que os compostos orgânicos de maior peso molecular sejam liquefeitos nesta etapa, gerando, assim, uma corrente mais concentrada em compostos de alta temperatura de ebulição. Isto porque, de acordo com Martins (2004), a tecnologia de membranas é mais eficiente para compostos de baixo peso molecular. O gás exausto do condensador flui através do sistema de membranas.

Por último, na etapa com membranas, são separadas duas correntes gasosas, sendo uma com baixa concentração de COV (retentado) e outra, alta concentração (permeado). A corrente de gás retentado escoar para a atmosfera. Já a corrente de gás permeado, é reciclada para a entrada do compressor (Martins, 2004). Ambos os tipos de membrana citados anteriormente são permeáveis à umidade, resultando na formação de cristais de gelo durante a etapa de condensação (Almeida, 2005).

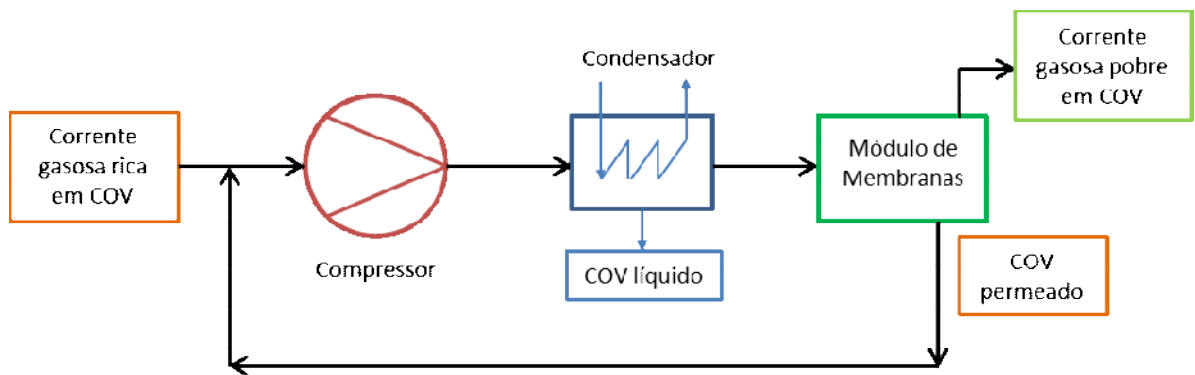


Figura 3.12: Diagrama Esquemático de um sistema de separação hipotético (Adaptado de Martins, 2004)

Os sistemas de membrana apresentam algumas vantagens, tais como (Martins, 2004):

- São efetivos para recuperação de COVs de alta volatilidade;
- Permitem que se trabalhe com uma ampla faixa de concentração;
- Não há formação de resíduos secundários;
- São unidades bastante compactas.
- É possível atingir eficiência de recuperação de 99% ou mais.

No entanto, o sistema de membrana pode apresentar algumas desvantagens, como:

- Alto custo energético, pois necessita do uso de compressor de alta potência para maximizar a diferença de pressão através do filtro da membrana (Souza, 2004 e Almeida, 2005).
- As membranas são muito suscetíveis às condições de operação, sujeira e crescimento bacteriano. É aconselhável a remoção de qualquer particulado e compostos oleosos da corrente de alimentação do sistema, requerendo uma etapa de separação anterior ao sistema de membrana (Belem e Vargas, 2008).

3.2.5. Comparação entre as técnicas de recuperação

Apresentadas as quatro técnicas mais utilizadas na recuperação de COVs é possível compará-las de modo a indicar a tecnologia mais apropriada para cada situação. A escolha da estratégia ideal para recuperação e reuso de COVs depende da natureza química dos compostos, dos níveis de concentração e das condições de temperatura, pressão e vazão. Além disso, a escolha está diretamente ligada ao que se deseja em termos de eficiência, à disponibilidade de utilidades (vapor, água, energia, etc) e ao capital de investimento disponível (Belem e Vargas, 2008). A Tabela 3.1, fornece faixas de valores para os custos operacionais e para eficiência envolvidos em cada técnica de recuperação de COVs.

Tabela 3.1 – Comparação entre as principais técnicas de recuperação de COVs (Martins, 2004)

Técnica de Recuperação	Custo Anual de Operação (US\$/ft ³ /min)	Eficiência de Recuperação (%)
Absorção	25 - 120	90 – 98
Adsorção com Carvão Ativado	10 – 35	80 – 90
Adsorção com Zeólitas	15 – 40	90 – 96
Condensação	20 – 120	70 – 85
Membrana Seletiva	15 - 30	90 – 99

Absorção

Como apresentado anteriormente, um sistema de absorção para recuperação de COVs pode ser projetado para lidar com vazões de 3.400 a 170.000 m³/h e concentrações na faixa de 500 a 5.000 ppm, sendo deste modo mais eficiente em concentrações mais altas (Martins, 2004). Absorvedoras geralmente são utilizadas quando a corrente gasosa de alimentação contém pequenos particulados, que podem entupir o recheio no processo de adsorção e obstruir membranas nos processos que fazem uso das mesmas (Martins, 2004) .

O custo operacional envolvido nesta técnica pode atingir valores significativamente altos. Pois, após a remoção dos COVs da corrente gasosa pelo solvente de absorção, é necessário que a corrente líquida rica nos compostos orgânicos passe por uma etapa adicional de separação, a fim de que seja gerada uma corrente líquida de COVs com mínimo teor de contaminantes. Embora apresente desvantagens, os sistemas de absorção podem atingir uma eficiência de remoção até 98%, conforme Tabela 3.1.

Adsorção

A adsorção é bastante apropriada para compostos orgânicos com massa molecular na faixa de 40 – 130 g/mol e ponto de bolha entre aproximadamente 21 e 151°C. Conforme explicado, esta técnica não é recomendável se a corrente de gás contiver partículas ou outros materiais que poderão entupir ou recobrir o adsorvente (Martins, 2004).

A desvantagem da tecnologia de adsorção é a necessidade de que uma fonte de vapor, calor, ou bomba a vácuo, esteja disponível para a regeneração do adsorvente, devido a sua limitada capacidade de adsorção (Belem e Vargas, 2008).

Os adsorventes mais comumente utilizados para a adsorção de COVs são carvão ativado e zeólita (Martins, 2004). Embora o carvão ativado seja um adsorvente de menor custo, apresenta diversas limitações, tais como (EPA, 1999):

- Alguns compostos polares são dificilmente extraídos da superfície porosa;
- Baixa resistência mecânica;
- Potencial de adsorção sensível à presença de umidade acima de 80%;
- A troca do leito é necessária em períodos que podem variar de 6 meses a 5 anos, dependendo da frequência de regeneração e da temperatura que o leito opera;
- Inflamabilidade;

Para adsorção de COVs a eficiência de recuperação utilizando carvão ativado pode chegar a 90% (Tabela 3.1), resultando em uma baixa concentração de saída, mesmo para entradas cuja concentração exceda 10.000 ppm (Martins, 2004).

A zeólita é menos sujeita a incêndios, desintegração ou pulverização do que o carvão ativado. É também menos sensível à umidade e, além disso, a troca do adsorventes do leito é bastante rara (EPA, 1999). Leitos operando com este adsorvente podem atingir uma eficiência de até 96%. Porém, o custo anual de operação pode ser de 15 a 300% maior que o custo relativo ao carvão ativado (Martins, 2004).

Apesar de todas as limitações do carvão ativado, o mesmo é frequentemente utilizado como adsorvente em leitos de adsorção pois além de apresentar um custo significativamente menor, possui uma boa eficiência de recuperação.

Condensação

De maneira geral, a condensação é considerada a técnica menos efetiva para recuperação de compostos orgânicos. Além de requerer alta concentração de COVs na corrente de alimentação, é eficiente apenas para compostos com altas temperaturas de ebulição. (Martins, 2004 e Belem e Vargas, 2008)

Em um processo de um único estágio de condensação, a eficiência na recuperação de COVs pode chegar a 90%, quando, por exemplo, nitrogênio é utilizado para refrigeração da corrente gasosa. Para uma eficiência de mais de 90% é necessário instalar um segundo estágio de condensação, o que torna o processo mais custoso (Souza, 2004 e Belem e Vargas, 2008).

Os sistemas de condensação apresentam como desvantagens (Belem e Vargas, 2008):

- Regularmente deve-se fazer o degelo da unidade, o que produz uma corrente de água contaminada com orgânicos;
- Da mesma forma que a absorção, esta tecnologia é mecanicamente complexa e necessita de intensa manutenção.

Membrana Seletiva

Como apresentado anteriormente, os sistemas com membranas seletivas são eficientes na recuperação de COVs de alta volatilidade e permitem uma ampla faixa de concentração para a corrente de alimentação. As eficiências com separação por membrana são bastante altas, normalmente variando entre 90 e 99,99%, conforme apresentado na Tabela 3.1. Porém é importante notar que, quanto maior a eficiência, menor será concentração de compostos orgânicos na corrente de permeado, pois, dessa maneira, é possível que determinada fração dos compostos do retentado atravessem a membrana. Porém, para o caso de recuperação de vapores de gasolina, a retenção de moléculas de nitrogênio, oxigênio ou água não é irrisória (Martins, 2004)

Uma vantagem importante dos sistemas com membrana é que são aplicáveis em situações nas quais a adsorção não é apropriada. Por exemplo, quando os compostos têm alto peso molecular ou quando polimerizam na superfície do carbono ativado (Belem e Vargas, 2008) .

Apesar de todos os fatores positivos, a tecnologia de separação por membrana exige um alto investimento inicial, levando a um alto PRI (Prazo de Retorno de Investimento), o que pode tornar a tecnologia pouco atrativa. Além do investimento inicial, há também o custo operacional envolvido, que também será elevado devido à necessidade da etapa de compressão da corrente de alimentação e do estágio de condensação da corrente de COV permeada.

Há grande chance de esta técnica vir a ser bastante utilizada para recuperação de COVs no futuro, porém, ainda é uma técnica emergente e que precisa ser estudada com mais detalhes para determinar sua adaptabilidade para diferentes situações operacionais (Belem e Vargas, 2008).

Capítulo 4: Estudo e detalhamento de tecnologia para recuperação de COVs

Conforme apresentado no capítulo anterior, a escolha da técnica de recuperação de vapores de gasolina mais apropriada para determinado cenário depende de diversos fatores, entre eles: natureza química dos compostos, concentração da corrente, condições termodinâmicas do processo, vazão de entrada, eficiência de recuperação desejada, disponibilidade de utilidades, capital de investimento, etc.

Para o cenário de PRCs, a técnica proposta neste trabalho foi a adsorção física, com uma etapa posterior de condensação. O termo adsorção será, por simplicidade, utilizado no lugar de adsorção física. As razões para a escolha dessa configuração são explicitadas a seguir.

Em relação à natureza química dos compostos da corrente de alimentação do processo, é possível dizer que se trata de uma mistura de vapores de gasolina, compostos orgânicos predominantemente na faixa de C4 a C7, com ar. Conforme definido pelo CONAMA anteriormente, os COVs apresentam temperatura de ebulição de até 130°C, o que condiz com a realidade encontrada para vapores de gasolina.

Nesse sentido, voltando ao item 3.2.5, onde os melhores cenários para cada técnica são apresentados, é possível perceber que a tecnologia de condensação não se aplica como um estágio único do processo, pelo fato de ser mais efetiva para compostos com altas temperaturas de ebulição.

A técnica de absorção pode ser viável para uma determinada faixa de concentração, porém dificilmente abrangerá uma ampla gama de componentes, já que não é trivial encontrar um solvente que seja compatível com todas as espécies em questão.

Já a tecnologia de adsorção, é bastante interessante por ser aplicável a uma ampla faixa dos compostos presentes nos vapores de gasolina. Embora as correntes a serem tratadas contenham uma concentração relativamente maior que a desejável para a adsorção, a vazão

empregada no processo é baixa, o que permite que a coluna opere adequadamente. Da mesma maneira, a separação por membranas também poderia ser utilizada na recuperação de COVs, no entanto, o capital de investimento é muito alto, se comparado às outras técnicas.

Outros dois fatores que levam a seleção de adsorção para a recuperação dos vapores de gasolina é a considerável eficiência que o leito pode atingir e o relativo baixo custo atrelado ao processo. Como já comentado anteriormente, embora seja possível alcançar uma eficiência mais alta com a técnica de recuperação por membrana, pode não ser interessante o prazo de retorno de investimento para o revendedor do PRC, que deverá custear o equipamento.

Desta forma, visando tornar o processo o mais atrativo possível para os revendedores, em termos de custo-benefício, a tecnologia escolhida para retenção dos COVs foi a adsorção. Para que as moléculas adsorvidas no leito sejam recuperadas, há o processo de dessorção que é favorecido pela atuação de uma bomba de vácuo após o leito ter atingido o equilíbrio. No entanto, torna-se necessária uma etapa adicional de condensação, a fim de que as moléculas que foram dessorvidas sejam liquefeitas e, então, retornadas ao tanque, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 4.1.

O ar contendo vapores de gasolina, ao se encaminhar para o respiro do tanque subterrâneo, é direcionado para o o equipamento, que possui, inicialmente, dois leitos. O leito 1 possui uma válvula que encontra-se normalmente aberta, para receber a corrente de ar proveniente da evaporação natural da gasolina, enquanto que o leito 2 possui uma válvula que deve ser aberta quando houver carregamento do tanque subterrâneo. A medida que os leitos operam adsorvendo a quantidade de COV presente na corrente gasosa, a corrente de ar isenta do mesmo é liberada à atmosfera através do respiro.

As moléculas adsorvidas são dessorvidas através da atuação da bomba, gerando vácuo no sistema. Esta corrente rica em COVs é, então, direcionada ao condensador, possibilitando retornar ao tanque a gasolina líquida. A válvula encontrada a montante da bomba à vácuo, deve ser aberta apenas quando for feita a dessorção, para não danificar o equipamento.

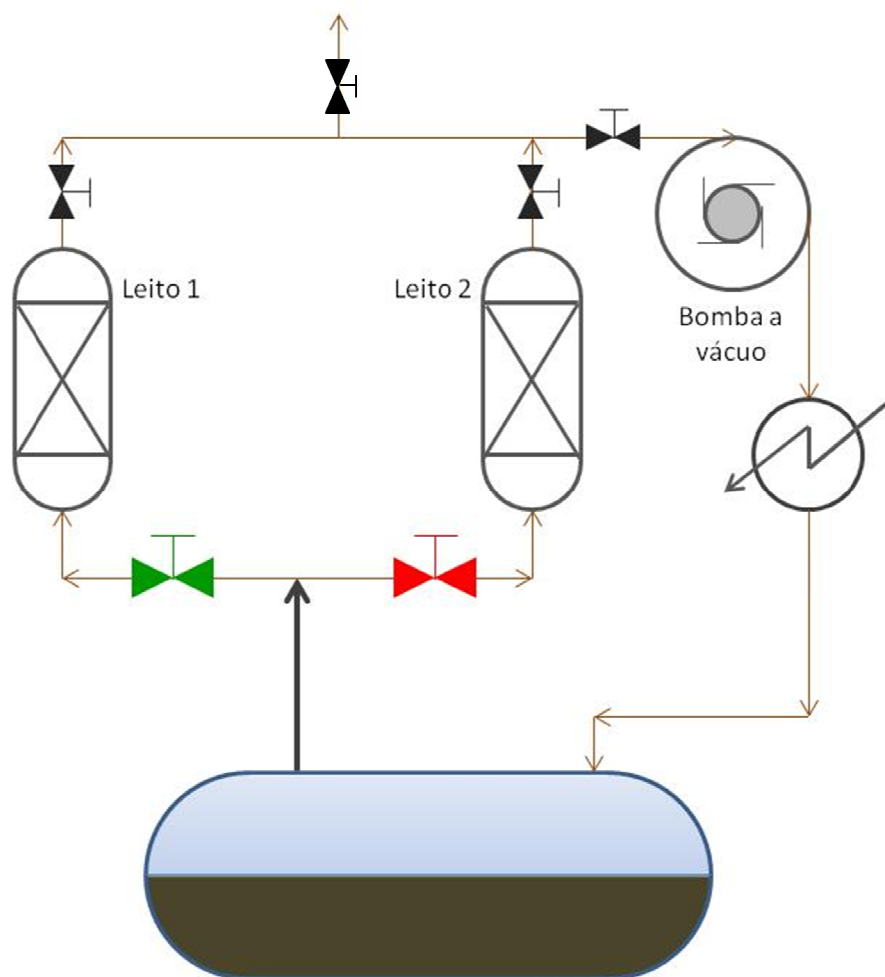


Figura 4.1 – Fluxograma esquemático do processo de recuperação proposto.

Para o processo de adsorção, foram empregados dois leitos recheados com carvão ativado. O carvão ativado foi escolhido por ser considerado adequado quando comparado com demais adsorventes comercialmente disponíveis.

Em relação à disposição dos leitos, optou-se por trabalhar com duas unidades independentes, sendo uma para a adsorção dos vapores emitidos por evaporação natural da gasolina ao longo do dia e outro para vapores liberados durante o carregamento da gasolina no tanque de armazenamento subterrâneo. Essa configuração foi proposta pelo fato de a rotina de carregamento de tanques em PRCs não poder ser predita. Além disso, ao separar leitos para

duas finalidades diferentes, é possível otimizar a operação do equipamento no que se refere à necessidade de dessorção, diminuindo o desgaste do leito e os custos operacionais envolvidos.

Para a dessorção, deve ser empregada uma bomba de vácuo, para que ocorra redução da pressão total do leito. Outra alternativa seria o uso de utilidades, como vapor d'água, que apresentam o mesmo efeito. Entretanto, a instalação de um sistema para geração de vapor em um posto de abastecimento seria dispendiosa.

A corrente de gás gerada no processo de dessorção, com uma concentração de orgânicos maior do que a corrente original, é soprada para um condensador, onde os componentes orgânicos são recuperados. A corrente líquida de gasolina resultante da etapa de condensação é, então, direcionada para o tanque de armazenamento subterrâneo.

4.1. Abordagem termodinâmica do processo de adsorção

Para entender algumas peculiaridades do processo adotado é importante revisar os conceitos que ditam a espontaneidade do processo de adsorção. A equação para a energia livre de Gibbs utiliza-se de variáveis importantes do sistema, temperatura, entropia e entalpia, para ditar o comportamento do mesmo quanto à espontaneidade.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde:

T = temperatura

ΔG = variação da energia livre de Gibbs

ΔH = variação da entalpia do sistema

ΔS = variação da entropia do sistema

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, qualquer processo espontâneo ocorre partindo do maior para o menor nível de energia, obtendo-se, dessa maneira, as seguintes relações:

$\Delta G < 0$: processo espontâneo

$\Delta G = 0$: processo em equilíbrio

$\Delta G > 0$: processo não espontâneo

Com relação ao processo de adsorção, segundo Lavich (2003), é possível observar que:

- É um processo essencialmente exotérmico, gerando calor que será transferido para o meio, em virtude da queda do potencial entálpico das moléculas que compõem o sistema. Consequentemente, $\Delta H < 0$, contribuindo na equação como um termo negativo.

- Os componentes que estavam dispersos no meio fluido se adsorvem no meio sólido, passando assim de um estado de maior para menor desordem, promovendo então uma variação negativa na entropia do sistema. Consequentemente, $\Delta S < 0$, contribuindo na equação como um termo negativo que, multiplicado pelo sinal também negativo da equação, torna-se uma contribuição positiva.

Em suma, são obtidas as seguintes relações, mostradas na equação 4.2 a seguir:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{\text{Termo negativo}} - \underbrace{T\Delta S}_{\text{Termo positivo}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Com isso, é possível avaliar como a temperatura influencia de forma a garantir que a adsorção ocorra espontaneamente. Quando a temperatura do sistema sofre aumento, o segundo termo da equação 4.2 contribui mais que o primeiro, tornando o valor de ΔG positivo, o que, por sua vez, não favorece o processo adsortivo. Por outro lado, a diminuição da temperatura favorecerá

o processo (Lavich, 2003). Para o caso proposto, assume-se que a espontaneidade já é alcançada à temperatura ambiente.

O processo de dessorção, contrário ao processo adsorptivo, será favorecido pelas altas temperaturas (ou baixas pressões) do sistema, de maneira que o soluto dessorvido ao longo do leito seja encaminhado para a corrente seguinte do processo. Assim, no sistema proposto, aplica-se uma bomba a vácuo atuando na redução da pressão do sistema.

4.2. Equacionamento operacional

Para que seja possível analisar a operação de um leito de adsorção e o momento em que o leito se encontra saturado, é necessário possuir informações referentes às condições a que o leito é submetido.

Inicialmente, é importante ter conhecimento dos conceitos que levam à dedução do modelo matemático que será visto a seguir. Neste sentido, as equações da continuidade aplicadas à transferência de massa surgem para permitir analisar pontualmente os fenômenos através do conhecimento da distribuição de concentração do soluto no tempo e espaço. Estas equações derivam do balanço transiente material do soluto em questão, o qual escoar através das fronteiras de um elemento de volume, considerando a taxa de variação dentro deste mesmo elemento.

A fim de desenvolver um modelo matemático que descreva o comportamento dinâmico do sistema, foi considerado um elemento do leito, através do qual uma corrente de fluido contendo uma concentração $c(z,t)$ de adsorvato, escoar. O esboço para este modelo pode ser visto na Figura 4.2 a seguir.

Algumas hipóteses serão adotadas para validar o modelo descrito a seguir, são estas:

- Pressão total constante;
- Temperatura constante;

- Equilíbrio instantâneo;
- Velocidade constante ao longo do leito;
- Contribuição difusiva negligenciada
- Partículas adsorventes isotrópicas.

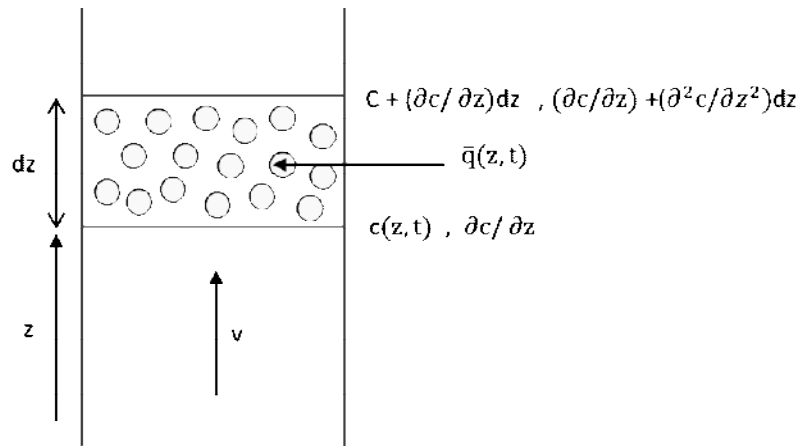


Figura 4.2– Elemento de volume definido para um leito de adsorção. (Adaptado de Ruthven, 1984)

A equação da continuidade descreve o transporte da matéria em estado de conservação, ou seja, quando não há massa criada ou destruída. Sabendo que massa, calor, momento, carga elétrica e outras grandezas obedecem a conservação de energia em condições apropriadas, os princípios da equação da continuidade podem ser aplicados ao balanço de massa resultando na equação 4.3.

$$\underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial(vc_A)}{\partial x} + \frac{\partial(vc_A)}{\partial y} + \frac{\partial(vc_A)}{\partial z} \right)}_2 = \underbrace{D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)}_3 + \underbrace{\dot{R}_A^v}_4 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

A equação acima, para o transporte de um componente S com densidade e difusividade ($D_{S,m}$) constantes ao longo do elemento de volume considerado, contempla quatro termos, explicitados a seguir.

- 1 – Termo referente ao acúmulo de massa;
- 2 – Termo referente ao fluxo convectivo;
- 3 – Termo referente ao fluxo difusivo;
- 4 – Termo referente à taxa de reação volumétrica.

Partindo desta premissa, utilizando a equação da continuidade (equação 4.3), Ruthven (1984) obteve a equação 4.4, considerando coordenadas retangulares e apenas a existência de fluxo na direção axial. Vale ressaltar que, como trata-se de um sistema com duas fases, há dois termos referentes ao acúmulo de massa, sendo um para a fase fluida e outro para a fase sólida.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_T}{\varepsilon_T} \right) \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} + \frac{\partial (v_i c_A)}{\partial z} - D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde:

$\frac{\partial c_A}{\partial t}$ = termo transiente referente à concentração de soluto na fase fluida;

$\frac{\partial (v_i c_A)}{\partial z}$ = termo transiente referente à concentração de soluto na fase sólida;

$\frac{\partial (v_i c_A)}{\partial z}$ = termo referente ao fluxo convectivo na direção axial;

$D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)$ = termo referente ao fluxo difusivo na direção axial;

ε_T = porosidade total do leito;

v_i = velocidade intersticial no leito;

\bar{q}_A = concentração total de soluto na fase adsorvida;

D_{AB} = Coeficiente de difusão de soluto no leito;

De acordo com Shaverdi (2012), que se baseou no modelo analítico desenvolvido por Rosen (1952), o termo de difusão apresentado na expressão acima pode ser negligenciado, uma vez que é significativamente menor que o termo referente à convecção. Além disso, a velocidade intersticial do fluido no leito pode ser considerada constante.

O balanço de massa para uma partícula de adsorvente leva a uma expressão da taxa de adsorção que é função tanto da concentração de soluto no meio quanto do que foi adsorvido, conforme equação 4.5.

$$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = f(q_A, c_A) \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Aplicando a regra da cadeia e assumindo equilíbrio entre as fases, a função acima pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t}\right)_z = \frac{\partial q^*}{\partial c_A} \left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_z \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Onde $\partial q^*/\partial c$ é a quantidade de soluto adsorvida após o equilíbrio com a fase fluida ser atingido.

Embora representada por uma simples função, a expressão da taxa de adsorção acima é formada por uma ou mais equações para a difusão com condições de contorno associadas às limitações de equilíbrio do processo.

Desta forma, a equação 4.4 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{1 - \varepsilon_T}{\varepsilon_T}\right) \frac{\partial q^*}{\partial c_A} \left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_z + v_i \left(\frac{\partial c_A}{\partial z}\right)_t = 0 \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Rearranjando a equação, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_z \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_T}{\varepsilon_T}\right) \frac{\partial q^*}{\partial c_A}\right] = -v_i \left(\frac{\partial c_A}{\partial z}\right)_t \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Considerando que a razão entre as diferenciais de concentração em relação ao tempo e ao espaço resulta na diferencial do espaço no tempo, à concentração constante, chega-se a seguinte relação:

$$-\frac{\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_z}{\left(\frac{\partial c_A}{\partial z}\right)_t} = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{c_A} = \frac{v_i}{\left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_T}{\varepsilon_T}\right) \frac{\partial q^*}{\partial c_A}\right]} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

De acordo com Ruthven (1984), a equação 4.9 foi inicialmente derivada por deVault, fornecendo o tempo de retenção médio para uma coluna de altura L , conforme mostrado a seguir:

$$\int_0^t dt = -\frac{\left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_T}{\varepsilon_T}\right) \frac{\partial q^*}{\partial c_A}\right]}{v_i} \int_0^L dz \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Resultando em:

$$t = \frac{L}{v_i} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_T}{\varepsilon_T}\right) \frac{\partial q^*}{\partial c_A}\right] \quad (\text{Eq. 4.11})$$

A equação 4.11 obtida será utilizada para calcular o tempo de equilíbrio para operação dos leitos integrantes do sistema de adsorção proposto.

As equações necessárias para o cálculo da porosidade total do leito, termo ε_T , são apresentadas no item 4.2.1. No item 4.2.2 são demonstradas as correlações necessárias para o cálculo do termo diferencial, que relaciona a massa de soluto adsorvido com a concentração do mesmo na fase fluida, representada pelo termo $\partial q^*/\partial c$.

4.2.1 Porosidade Total

Para se obter a porosidade do leito é necessário recorrer à literatura ou a dados de fornecedor, caso métodos laboratoriais não estejam disponíveis. Desta maneira, Schmidt-Traub (2005) observou que o volume total do leito de adsorção (V_L) pode ser dividido em dois sub-volumes: volume intersticial ocupado pela fase fluida (V_{int}) e volume da fase estacionária, ocupado pelo adsorvente (V_{ads}). Assim, tem-se que:

$$V_L = \frac{\pi(d_L)^2}{4} L_L = V_{int} + V_{ads} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

A Figura 4.3 mostra diferentes volumes empregados nas equações, para um mesmo leito de adsorção.

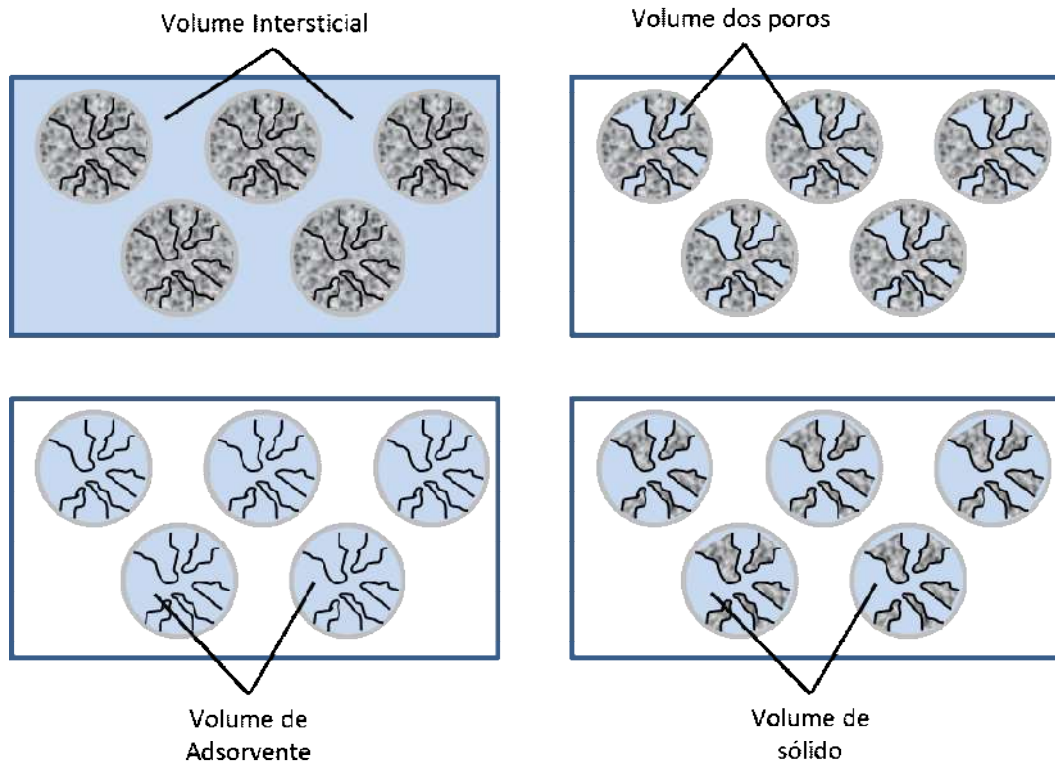


Figura 4.3: Estrutura de leitos de adsorção porosos (Adaptado de Schmidt-Traub, 2005)

De maneira análoga, o volume do adsorvente também consiste de dois sub-volumes: volume ocupado pelo sólido (V_{sol}) e volume ocupado pelos poros do adsorvente (V_{por}). Desta forma, tem-se que:

$$V_{ads} = V_{sol} + V_{por} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

A partir desses volumes, é possível calcular diferentes porosidades:

1. Porosidade do Leito:

$$\varepsilon_L = \frac{V_{int}}{V_L} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

2. Porosidade do sólido adsorvente:

$$\varepsilon_p = \frac{V_{por}}{V_{ads}} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

3. Porosidade Total:

$$\varepsilon_T = \frac{V_{int} + V_{por}}{V_L} = \varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L)\varepsilon_p \quad (\text{Eq. 4.16})$$

4.2.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção:

No início do século XIX foi constatado, experimentalmente, por Von Saussure, que a quantidade de gás adsorvido em um leito depende da composição do gás, temperatura e pressão. Devido a este fato, foram realizados experimentos que permitiram elaborar gráficos relacionando a quantidade de soluto adsorvido em função da pressão parcial do gás. Estes gráficos foram denominados de isotermas de adsorção, e apresentam um papel indispensável no dimensionamento de leitos fixos de adsorção (Muranaka, 2010).

Ainda de acordo com Muranaka (2010), a IUPAC define cinco formas diferentes de adsorção de gases em sólidos, gerando diferentes isotermas que se diferenciam devido às propriedades do adsorvente. A Figura 4.4 apresenta o esboço de cinco diferentes isotermas de adsorção.

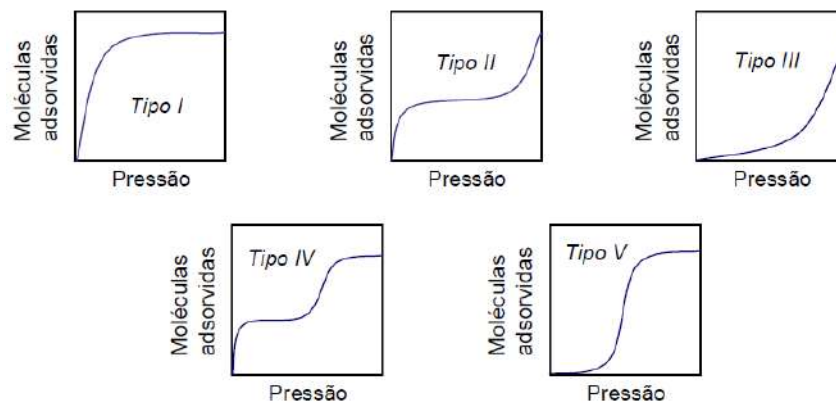


Figura 4.4 – Esboço de cinco diferentes isotermas de adsorção.

Estas isotermas se aplicam muito bem para o processo em que a carga é gasosa, sendo menos adequadas para casos envolvendo soluções aquosas. Para cada tipo de adsorvente há diferentes isotermas que descrevem o processo e que são aqui apresentadas, sucintamente (Muranaka, 2010):

- **Tipo I:** há saturação no leito com o aumento da pressão obtida utilizando-se adsorventes microporosos e com baixa formação de multicamadas.
- **Tipo II:** há adsorção de soluto mesmo após um período de constância. Obtida utilizando-se de adsorventes macroporosos, apresentando um processo em multicamadas.
- **Tipo III:** a adsorção ocorre mais facilmente com o aumento da pressão do gás, devido às fortes interações entre moléculas. Assim como no caso II, é característica para adsorventes macroporosos.
- **Tipo IV:** ocorre formação de duas camadas sucessivas de adsorbato na superfície do sólido, onde a segunda camada começa a ser preenchida após a primeira ficar cheia. Esta isoterma é associada a adsorventes mesoporosos.

- **Tipo V:** analogamente ao tipo III, ocorrem interações mais fortes entre moléculas do que entre molécula-adsorvente. Obtida em presença de adsorventes microporosos e com formação de multicamadas desde baixas concentrações.

Estas isotermas são importantes por permitir avaliar os dados de equilíbrio do processo de adsorção, verificar o perfil da transferência de massa do sistema e a determinar quando o meio estará saturado.

De acordo com Hutson e Yang (1996), a adsorção de COVs em carvão ativado pode ser bem representada pela correlação de Dubinin-Radushkevitch (D-R). Esta equação é apresentada no item seguinte.

4.2.3 Desenvolvimento da Equação de D-R:

A equação de D-R, originalmente proposta como uma adaptação empírica da Teoria do Potencial de Adsorção de Polanyi, tem sido amplamente aceita para relacionar o equilíbrio de adsorção de gases e vapores em adsorventes porosos (El-Sharkawy et al., 2008). No entanto, cabe ressaltar que a correlação é válida apenas para sistemas envolvendo adsorção física, ou seja, quando ligações entre as espécies são fracas.

Para o desenvolvimento da equação, Dubinin e colaboradores utilizaram o conceito de potencial de adsorção, mostrado na equação 4.17, inicialmente introduzido por Polanyi (Hutson e Yang, 1996).

$$A = RT \left(\ln \left(\frac{P_A}{P} \right) \right)$$

(Eq. 4.17)

Onde:

A = Potencial de adsorção;

P = Pressão de equilíbrio na temperatura T;

P_A = Pressão de Vapor.

No entanto, esta teoria se baseia na suposição de que o soluto é adsorvido em monocamadas no adsorvato, o que contradiz o postulado fundamental de Dubinin, que considera o preenchimento dos poros enquanto houver diferencial de pressão positivo entre a fase contínua e a fase adsorvida. A Figura 4.5 exemplifica as duas possibilidades de adsorção.

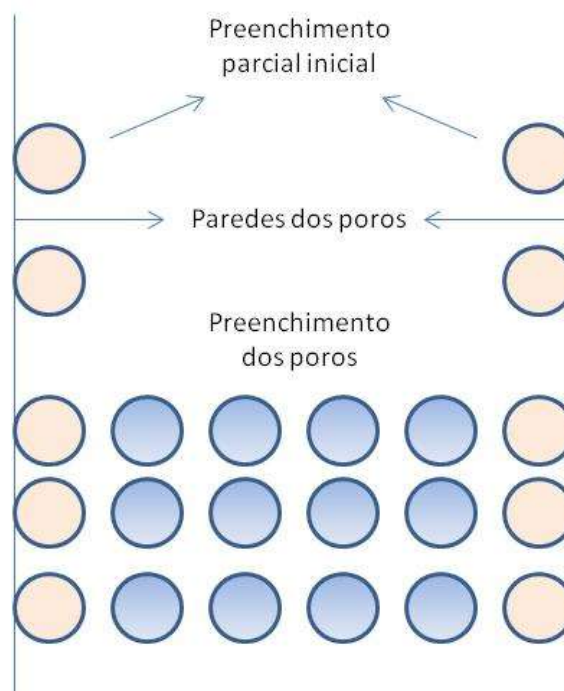


Figura 4.5: Diagrama do processo de adsorção. Em rosa: Adsorção em monocamada, seguindo a teoria de Polanyi ; Em azul: Adsorção em multicamadas, seguindo a teoria de Dubinin.

(Adaptado de Marsh, 1986).

Porém, o princípio básico da teoria de Polanyi, que considera a invariância do potencial de adsorção (A) com a temperatura, mostrou ser verdadeiro para adsorventes microporosos.

Nesse sentido, Dubinin introduziu outro parâmetro, designado como θ (Equação 4.18), que representa a fração de preenchimento dos microporos.

$$\theta = \frac{W}{W_0} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

Onde:

W_0 = volume total do sistema microporoso;

W = volume preenchido quando a pressão relativa é igual a P/P^s ;

Um postulado fundamental no desenvolvimento desta teoria é θ ser função de A :

$$\theta = f(A/E) \quad (\text{Eq. 4.19})$$

Ou ainda:

$$\theta = f\left(\frac{A}{E_0\beta}\right) \quad (\text{Eq. 4.20})$$

Onde:

A = Trabalho molar diferencial de adsorção;

E_0 = Energia característica de adsorção para um determinado vapor;

β = Constante de similaridade

O termo A , antes compreendido como potencial de adsorção por Polanyi, passou a ter uma interpretação termodinâmica na abordagem de Dubinin e colaboradores, sendo, então, referido como trabalho molar diferencial de adsorção. Em termos quantitativos, A pode ser expresso conforme a equação 4.21.

$$A = -\Delta G = RT \left(\ln \left(\frac{P_A}{P} \right) \right) \quad (\text{Eq. 4.21})$$

4.21)

Assumindo a hipótese de que a distribuição de tamanho de poros é Gaussiana, conforme mostrado na Figura 4.6, Dubinin e Radushkevitch chegaram a equação 4.22.

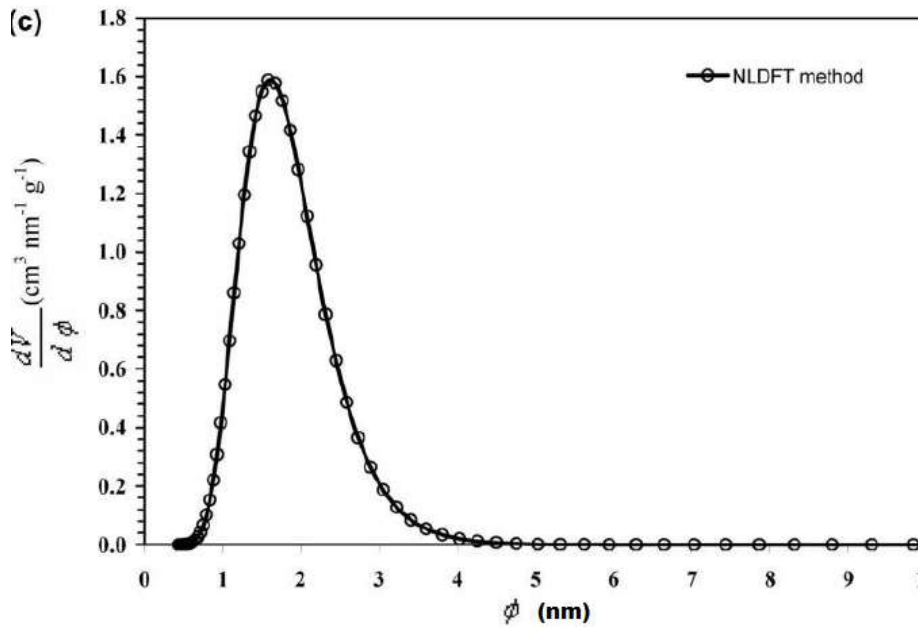


Figura 4.6 – Distribuição de tamanhos de poro em carvão ativo do tipo Maxsorb III (El-Sharkawy, 2008)

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{A}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 4.22})$$

Combinando as equações 4.18, 4.21 e 4.22, obtém-se:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{RT * \ln \left(\frac{P_A}{P} \right)}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 4.23})$$

Agrupando os termos constantes, chega-se, enfim, a equação D-R:

$$W = W_0 \exp \left[-D \left(T * \ln \left(\frac{P_A}{P} \right) \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 4.24})$$

4.24)

Sendo:

$$D = \left(\frac{R}{E_0 \beta} \right)^2 \quad (\text{Eq. 4.25})$$

Onde o parâmetro D é a constante de adsorção e depende do par adsorvente-adsorvato.

As unidades dos termos da equação 4.24 são:

$W [=] \text{ kg/m}^3$;

$W_0 [=] \text{ kg/m}^3$;

$D [=] \text{ K}^{-2}$;

$T [=] \text{ K}$;

$P_s [=] \text{ kPa}$;

$P [=] \text{ kPa}$.

Voltando à equação 4.11, para o cálculo do tempo em que o leito atinge o equilíbrio, é possível perceber que o termo $(\partial q^*/\partial c_s)$ pode ser calculado através de pequenos ajustes e posterior derivada da equação 4.17.

Sabendo que:

$$q = \rho_A * W \quad (\text{Eq. 4.26})$$

Considerando a densidade do vapor constante, a derivada da equação 4.26 é dada por:

$$dq = \rho_A * dW \quad (\text{Eq. 4.27})$$

E, partindo da equação de gás ideal, sabe-se que:

$$C_A = \frac{MM_A P_A}{RT} \quad (\text{Eq. 4.28})$$

Derivando a equação anterior, tem-se que:

$$dC_A = \frac{MM_A}{RT} dP_A \quad (\text{Eq. 4.29})$$

Pela divisão da equação 4.27 pela equação 4.29, chega-se a:

$$\frac{dq}{dC_A} = \frac{\rho_A RT}{MM_A} \frac{dW}{dP_A} \quad (\text{Eq. 4.30})$$

O termo dW/dP_s , pode, então, ser calculado pela derivada de W da equação 4.24 em relação a P_s . A derivada da equação resulta em:

$$\frac{dW}{dP_A} = - \frac{2DT^2 W_0 \ln\left(\frac{P_A}{P}\right) \exp\left(-D\left(T \ln\left(\frac{P_A}{P}\right)\right)^2\right)}{P_A} \quad (\text{Eq. 4.31})$$

Substituindo a expressão acima na equação 4.30, obtém-se:

$$\frac{dq}{dC_A} = \frac{\rho_A RT}{MM_A} \left(- \frac{2DT^2 W_0 \ln\left(\frac{P_A}{P}\right) \exp\left(-D\left(T \ln\left(\frac{P_A}{P}\right)\right)^2\right)}{P_A} \right) \quad (\text{Eq. 4.32})$$

Finalmente, substituindo a expressão acima na equação 4.11, obtém-se a equação final para o cálculo do tempo necessário para que o leito atinja o equilíbrio de adsorção:

$$t = \frac{L}{v_i} \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_T}{\varepsilon_T} \right) \left(\frac{\rho_A RT}{MM_A} \left(- \frac{2DT^2 W_0 \ln\left(\frac{P_A}{P}\right) \exp\left(-D\left(T \ln\left(\frac{P_A}{P}\right)\right)^2\right)}{P_A} \right) \right) \right] \quad (\text{Eq. 4.33})$$

A otimização dos parâmetros operacionais pode garantir um aumento da vida útil aos equipamentos envolvidos no processo, o que deve ser confirmado através de estudos de manutenção. Para um leito de adsorção, as operações de dessorção desgastam o leito, que deve ser trocado eventualmente. Para isso, é importante dessorver os contaminantes apenas quando o leito tiver atingido o equilíbrio, de forma a garantir aos adsorventes sua utilização pelo máximo de sua vida útil.

O capítulo seguinte aborda a determinação do tempo de equilíbrio de um leito, utilizando a equação 4.33 obtida. Este trabalho se limitará apenas ao cálculo desta variável operacional, o que não impede de futuros estudos serem realizados de forma a otimizar outros parâmetros operacionais.

Capítulo 5: Determinação do tempo de equilíbrio do leito de adsorção

No caso proposto no início do capítulo 4, foi discutido o uso de duas unidades de adsorção em paralelo, cada uma responsável por correntes de diferentes origens. Desta forma, neste capítulo, o tempo operacional de cada coluna será avaliado separadamente, embora ambos utilizem a mesma equação obtida anteriormente.

A temperatura considerada como base em todos os cálculos é de 25°C (298,15K) e a pressão atmosférica, de 1 atm (101,3kPa).

Inicialmente, é importante definir os parâmetros constantes que estão vinculados às características do adsorvente utilizado, nesse caso, o carvão ativado. El-Sharkawy et al. (2008) realizaram estudos com dois diferentes tipos de carvão ativado, sendo um de geometria cilíndrica e outro de geometria esférica. Neste mesmo estudo, foram fornecidos valores experimentais para os parâmetros W_0 (capacidade máxima de adsorção) e D (constante de adsorção para o par adsorvente-adsorvato), que são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Comparação entre propriedades de dois adsorventes de carvão ativado (El-Sharkawy et al., 2008).

Adsorvente	Geometria	W_0 (kg.kg ⁻¹)	D (K ⁻²)
Maxsorb III	Esférica	1,189	6,99 x 10 ⁻⁷
ACF – 1500	Cilíndrica	0,425	4,244 x 10 ⁻⁷

Para efeito de comparação, calcula-se o tempo de equilíbrio do leito para ambos os tipos de carvão ativado apresentados na Tabela 5.1. Vale ressaltar que os valores fornecidos para a capacidade máxima de adsorção de carvão ativado na literatura (Bansal e Goyal, 2005) são em torno de $0,3 \text{ kg.kg}^{-1}$. Portanto, apesar de as capacidades de adsorção para o Maxsorb III e o ACF-1500 serem bastante distintas, ambas são maiores do que a média fornecida pela literatura. Isto pode ser explicado pelo fato de o Maxsorb III possuir uma área superficial específica igual a $3140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (El Sharkawy et al., 2008), que é muito superior àquela apresentada pelos carvões ativados em geral (de 800 a $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Já em relação ao ACF-1500 (fibra de carvão ativado), como comentado anteriormente, apresenta uma rápida cinética de adsorção, com baixa perda de carga ao longo do leito adsorvente (Hoinashi, 2007).

Em posse das constantes da isoterma de D-R (Equação 4.24) para adsorção de COV's por carvão ativado, é possível obter o perfil das isotermas para ambos os adsorventes, plotando a pressão de vapor da gasolina versus a capacidade máxima de adsorção do carvão ativado, conforme apresentado nas Figuras 5.1 e 5.2.

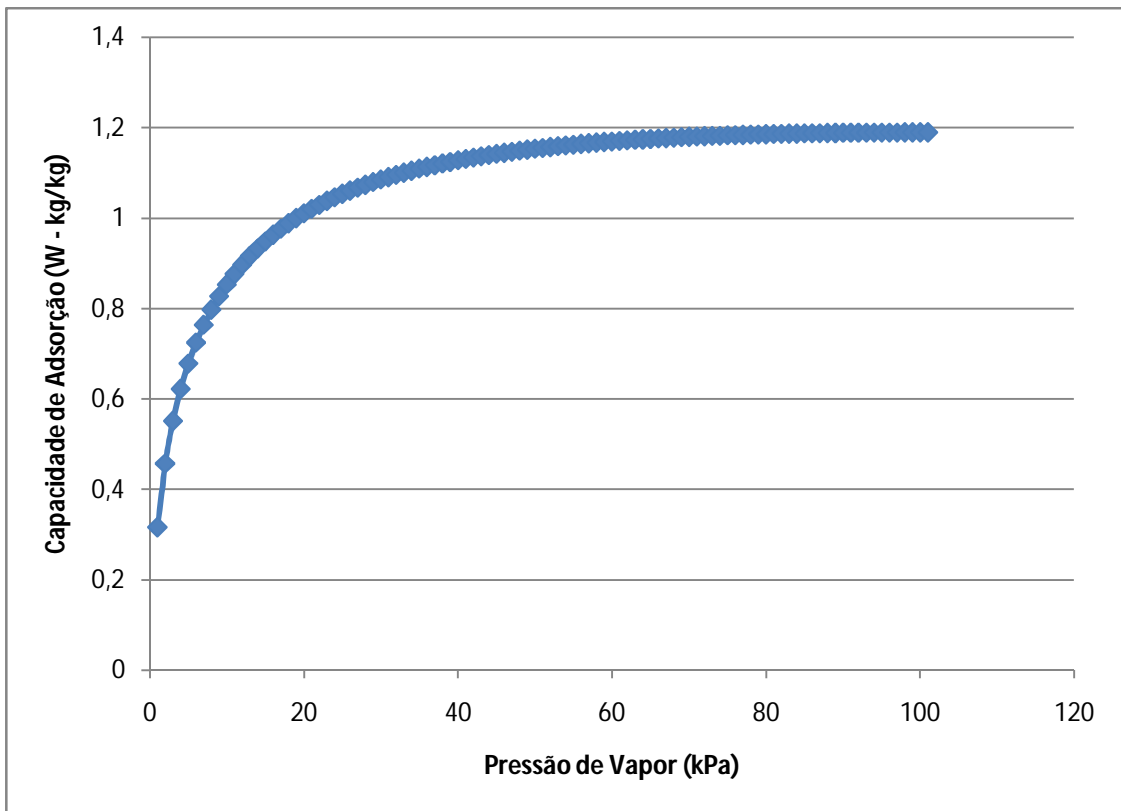


Figura 5.1: Isoterma de D-R para adsorção de vapores de gasolina pelo adsorvente Maxsorb III.

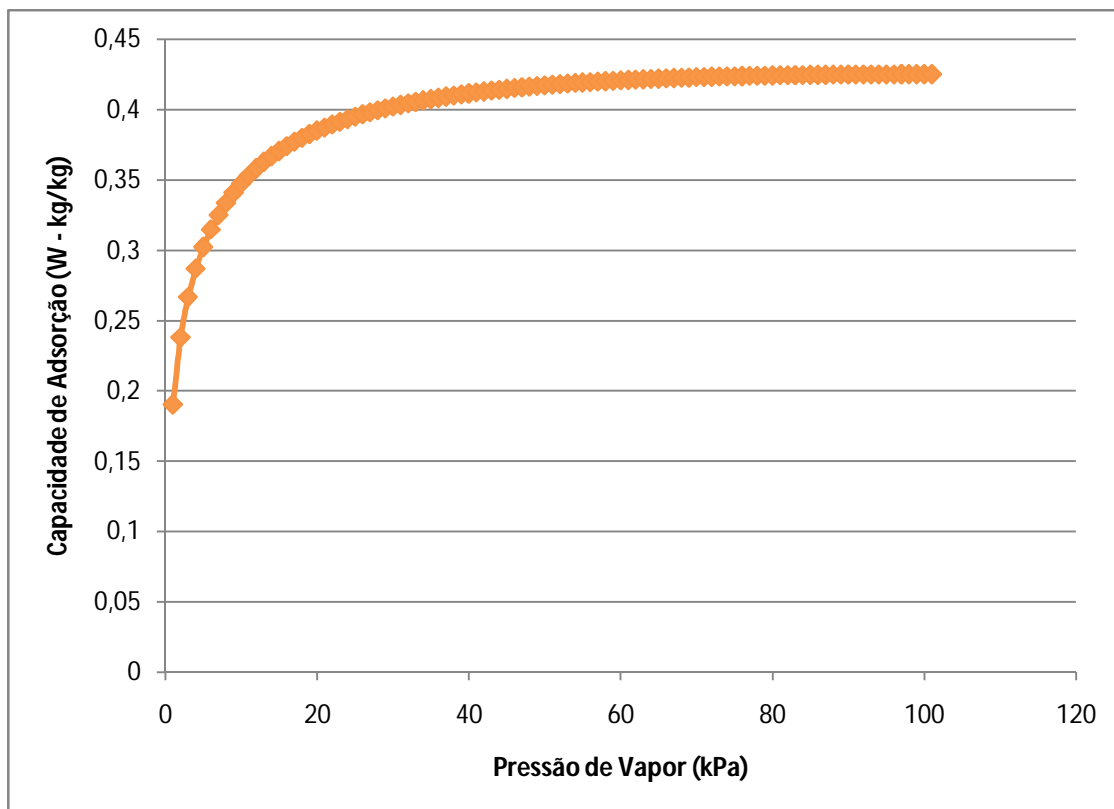


Figura 5.2: Isoterma de D-R para adsorção de vapores de gasolina pelo adsorvente ACF-1500.

Pela análise das isotermas mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2, é possível perceber que, para a pressão de vapor da gasolina, 39 kPa (calculado no item 5.1.1), ambos os adsorventes já se encontram bastante próximos da capacidade máxima de adsorção. Esta análise é necessária, já que, pretende-se calcular o tempo de equilíbrio e este poderia, hipoteticamente, ser atingido para uma baixa capacidade de adsorção. Assim, seria necessário aumentar a concentração da corrente alimentada ao leito, o que não é preciso no caso em questão.

Considera-se que ambas as colunas possuem a mesma porosidade, por terem uma compactação igual e o mesmo adsorvente estar sendo empregado. Desta forma, o coeficiente relacionado à porosidade total do leito é o mesmo.

Com base nos estudos de colunas de adsorção de Soares (1998), Lavich (2003) e de Sheikh et al. (1996), que fornecem dados de porosidades para adsorventes semelhantes e para leitos de

adsorção, assumiu-se, por falta de dados reais, valores médios para estes parâmetros. Utilizando a equação 4.16 e assumindo, então, um valor de porosidade do adsorvente de 0,30 e do leito de 0,40, obtém-se a porosidade total no valor de 0,58.

A seguir, os demais parâmetros são calculados especificamente para cada leito.

5.1. Leito 1: Corrente originada por evaporação natural da gasolina

Durante os períodos onde não há carregamento de gasolina e considerando que as retiradas de combustível pela bomba de abastecimento não perturbam o sistema, pode-se dizer que as fases líquida e gasosa presentes no tanque estão em equilíbrio termodinâmico. Sendo assim, é possível calcular a concentração do vapor dentro do tanque com uso de modelos apropriados, que consideram aproximações para líquidos e gases ideais.

5.1.1. Determinação da concentração de vapor no tanque

Os modelos utilizados para estabelecer as relações de equilíbrio entre duas fases são apresentados por diversos autores. As relações de equilíbrio entre fases para líquidos e gases, quando não é considerado a idealidade do sistema, são mais complexas, enquanto que as leis que descrevem o comportamento em sistemas ideais são bem conhecidas e aplicadas.

No caso da idealidade na fase líquida, referente à gasolina, pode-se aplicar a Lei de Raoult, equação 5.1, onde p_A é a pressão parcial da fase vapor do componente A no equilíbrio, x_A é a fração molar de A na fase líquida e P_A é a pressão de vapor na temperatura de equilíbrio.

$$p_A = x_A P_A \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Adicionalmente, é possível assumir a idealidade para a fase vapor, o que permite aplicar a Lei de Dalton (equação 5.2). Nesta relação, y_A é a fração molar de A na fase vapor e P é a pressão total do sistema.

$$p_A = y_A P \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Assim, quando assume-se idealidade em ambas as fases, as duas equações acima são combinadas e igualadas de forma a obter a equação para a Lei de Raoult-Dalton, que foi utilizada para prever a fração molar da gasolina (componente A) no ar.

$$y_A P = x_A P_A \quad (\text{Eq. 5.3})$$

$$y_A = x_A \frac{P_A}{P} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Cabe ressaltar que, para o caso estudado, a gasolina é considerada como um único componente e não uma mistura de vários, o que possibilita afirmar que a fração molar na fase líquida é 1. Enquanto isso, a fase vapor em equilíbrio com a fase líquida é uma mistura entre vapor de gasolina, essencialmente COVs e ar, à pressão atmosférica.

Também é importante saber a pressão de vapor na temperatura de equilíbrio para a gasolina (P_A) comercializada pelo PRC. Considerando que, no Brasil, a gasolina tipo C comercializada pelos PRCs é um *blend* entre gasolina tipo A e álcool etílico anidro, é interessante estudar os efeitos desta mistura no comportamento químico do combustível obtido e, mais especificamente neste caso, do efeito sobre a pressão de vapor. De acordo a BR Distribuidora (2013), a legislação vigente estabelece um percentual obrigatório de etanol neste *blend*, que é de 25% em volume.

Cruz (2003), através da avaliação de modelos matemáticos e considerando as interações entre gasolina-etanol, propôs valores para a pressão de vapor das misturas, considerando diferentes temperaturas e teores de etanol, conforme Figura 5.3.

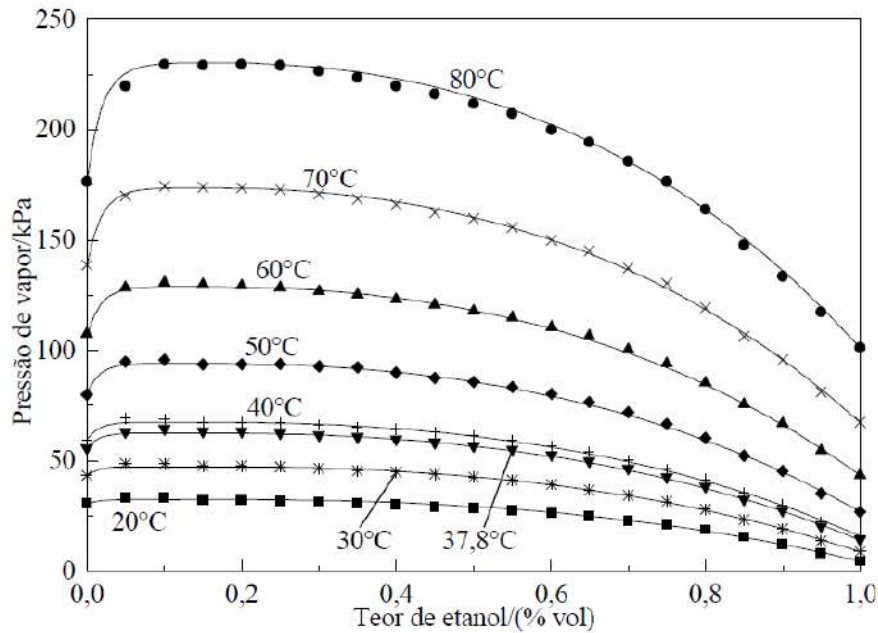


Figura 5.3 – Comportamento da pressão de vapor de *blends* de gasolina. (Cruz, 2008)

Com base no gráfico, para as misturas contendo 25% de etanol, obtém-se um valor médio para a pressão de vapor de 32 kPa, quando a 20°C, e de 46 kPa, quando a 30°C. Considerando que, nesta faixa de temperatura, a curva possui o mesmo comportamento, ao fazer uma média entre os valores obtidos, é possível encontrar a pressão de vapor aproximada para a temperatura de 25°C, que é dada por 39kPa.

Desta forma, aplicando a equação da lei de Raoult-Dalton para a gasolina comercial, obtém-se uma fração molar, essencialmente de COVs, na corrente de ar, equivalente à razão P_s/P utilizada nos cálculos. Esta fração é apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultado da Lei de Raoult-Dalton para a corrente no leito 1.

	Fração molar * [$y_A \equiv (P_A/P)$]
Leito 1	0,386

*Considerando pressão atmosférica P = 101,3 kPa

5.1.2. Determinação da velocidade de entrada dos vapores de gasolina no leito

A equação 4.33 desenvolvida no capítulo anterior utiliza a velocidade intersticial como uma das variáveis para determinar a condição de equilíbrio do leito. Desta forma, para este caso, é importante determinar a velocidade em que a corrente de ar contendo COV escoar, naturalmente, pelo respiro do tanque. Para isso, é necessário calcular o fluxo do vapor de gasolina na entrada do leito de adsorção.

O fluxo molar, denominado $N_{A,z}$, é formado pela contribuição entre o fluxo convectivo e difusivo de um componente, conforme apresentado na equação 5.5.

$$N_{A,z} = -c_A D_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,z} + N_{B,z}) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Considerando o fluxo de ar na direção axial como nulo e integrando a equação 5.5 com as condições de contorno apropriadas, chega-se à equação 5.6 (Welty et al., 2008).

$$N_{A,z} = \frac{c_A D_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \right) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Onde:

c_A = concentração do vapor de gasolina no tanque (kg/m^3);

D_{AB} = coeficiente de difusão do vapor de gasolina no ar (m^2/s);

z_2 = altura no topo do leito de adsorção (m);

z_1 = altura no topo da massa líquida de gasolina no tanque (onde começa a fase gasosa) (m);

y_{A2} = fração molar de vapor de gasolina no topo do leito de adsorção;

y_{A1} = fração molar de vapor de gasolina no topo da massa líquida de gasolina no tanque;

A Figura 5.4 apresenta as condições de contorno definidas. A altura z_2 é calculada considerando que o nível do líquido no tanque esteja na metade e que a linha de direcionamento do vapor de gasolina do respiro para o leito tenha comprimento desprezível. Portanto, sendo a altura do tanque ocupada pelos gases igual a 1,25 metros, a distância que o gás escoou até a entrada do equipamento igual a 1 metro e a altura do leito igual a 1 metro, z_2 é igual a 3,25 metros.

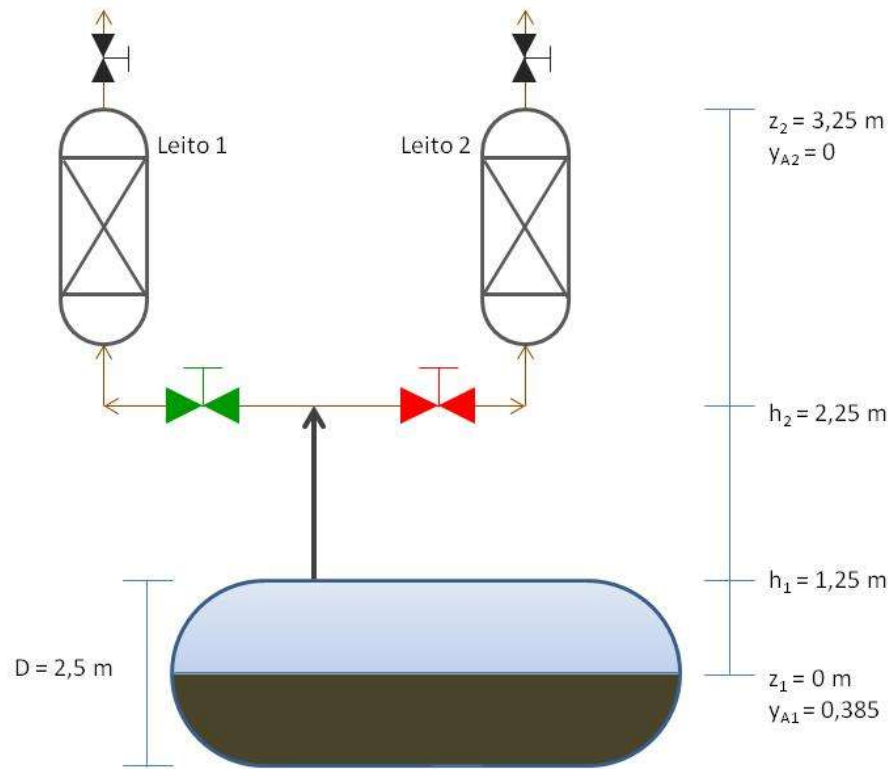


Figura 5.4: Fluxograma esquemático para mostrar as condições de contorno para a equação 5.5.

Apesar de a velocidade de interesse ser na entrada do leito de adsorção, a concentração dos vapores de gasolina nesta região varia com o tempo. Já na saída do leito, a concentração de COVs pode ser considerada igual a zero. Esta consideração é feita através da análise de uma determinada curva de breakthrough.

A curva de breakthrough mostra a variação da concentração de saída do poluente com o tempo. A forma típica desta curva é apresentada na Figura 5.5.

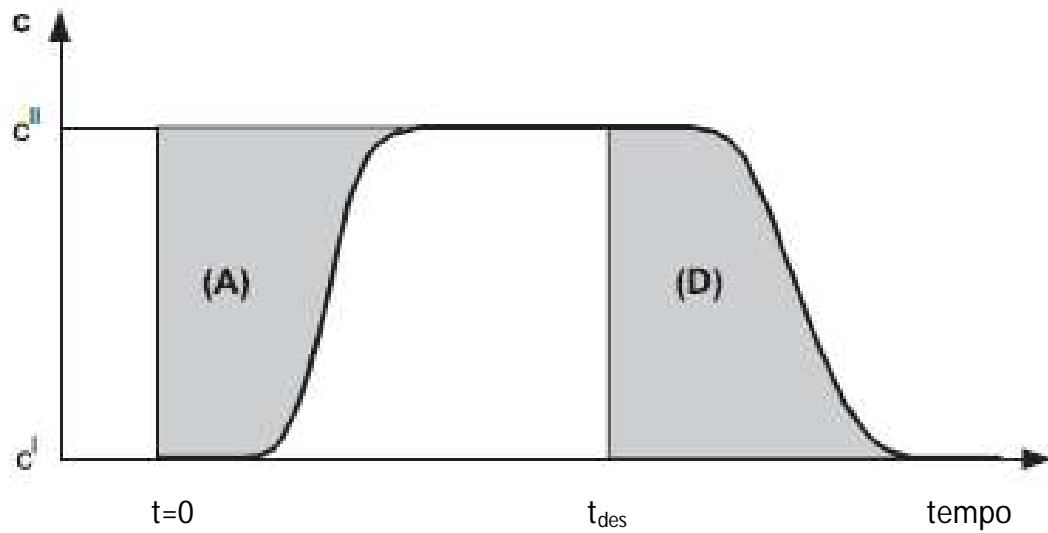


Figura 5.5: Típica Curva de Breakthrough para Adsorção (A) e Dessorção (D) de um componente puro (Schmidit-Traub, H., 2005).

No entanto, para o caso em questão, considera-se que não há dispersão axial, o que leva a uma diferente curva de breakthrough, apresentada na Figura 5.6.

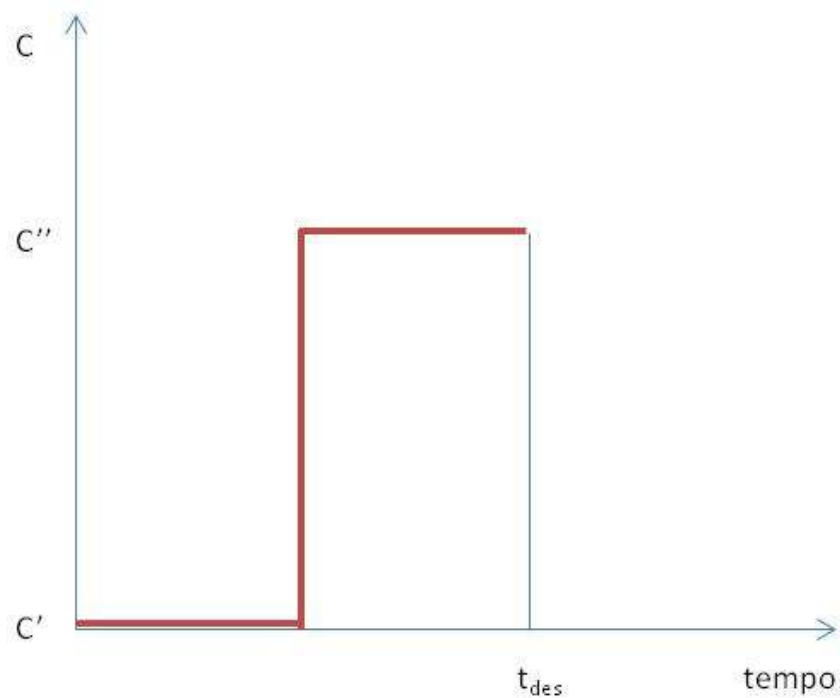


Figura 5.6: Curva de Breakthrough para Adsorção sem dispersão axial.

É possível, então, perceber que, devido à consideração de dispersão axial nula, tem-se apenas duas possibilidades para a concentração de saída: Concentração igual a zero ou igual a concentração de entrada. Como a segunda opção é justamente o que não se deseja, a concentração de saída é assumida como nula durante a etapa de adsorção. Por outro lado, a dessorção é realizada quando a concentração de saída de poluentes atinge o valor da concentração de entrada dos mesmos.

Nesse sentido, para simplificar os cálculos, o fluxo é considerado constante ao longo da coluna e, dessa forma, determina-se o fluxo na entrada do leito.

a) Cálculo do Coeficiente de Difusão D_{AB}

Para o cálculo do coeficiente de difusão dos vapores de gasolina no ar, utiliza-se a correlação 5.7 proposta por Hirschfelder et al. (1949) (Welty et al., 2008).

$$D_{AB} = \frac{0,001858T^{3/2}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Onde:

T = temperatura (K);

M_A = massa molecular média dos vapores de gasolina (g/mol);

M_B = massa molecular média do ar (g/mol);

P = pressão total do sistema (atm);

σ_{AB}^2 = diâmetro de colisão, parâmetro de Lennard-Jones (Å);

Ω_D = integral de colisão para difusão molecular (adimensional).

Welty et al. (2008) fornecem os valores necessários para o cálculo do diâmetro de colisão e da integral de colisão. Os cálculos para chegar aos valores finais foram omitidos, porém os valores do diâmetro de colisão e da integral de colisão são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros da equação 5.7

σ_{AB} (Å)	Ω_D
4,693	1,167

Como definido anteriormente, $T=298K$ e $P=1atm$. As massas moleculares do vapor de gasolina e do ar médias serão consideradas $70g/mol$ (Souza, 2004) e $29g/mol$ ($y_{N_2} = 0,79$ e $y_{O_2} = 0,21$), respectivamente. Substituindo esses valores na correlação 5.7, obtém-se o coeficiente de difusão (D_{AB}) igual a $8,21 * 10^{-6} m^2/s = 4,93 * 10^{-4} m^2/min$.

$$D_{AB} = \frac{0,001858 * (298,15)^{\frac{3}{2}} * \left(\frac{1}{70} + \frac{1}{29}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 * (4,693)^2 * 1,167} = 8,21 * 10^{-6} \frac{m^2}{s} = 4,93 * 10^{-4} \frac{m^2}{min}$$

b) Cálculo da concentração (c)

Considerando gás ideal, a concentração de vapor de gasolina pode ser calculada através da equação dos gases ideais (Eq. 5.8).

$$c_A = \frac{P_A}{RT} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

$$c_A = \frac{39000 Pa}{8,3144 \frac{Pa m^3}{mol K} 298,15K} = 15,7325 \frac{mol}{m^3}$$

Voltando à equação 5.6 para cálculo do fluxo, obtém-se que $N_{A,z} = 0,001675 \text{ mol/m}^2\text{min}$, conforme apresentado:

$$N_{A,z} = \frac{15,7325 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} * 4,93 * 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{min}}}{(3,25-0)\text{m}} * \ln\left(\frac{1-0}{1-0,385}\right) = 0,00116 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{min}}$$

Para se obter o fluxo em $\text{Kg/m}^2\text{min}$ é necessário multiplicar o valor encontrado pela massa molecular média do vapor de gasolina ($70\text{g/mol} = 0,07 \text{ kg/mol}$). Dessa forma,

$$N_{A,z} = 0,00116 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{min}} * 0,07 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 8,117 * 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{min}}$$

Para o cálculo da velocidade de entrada no leito dos vapores de gasolina, basta dividir o valor obtido pela densidade.

$$v = 1,172 * 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{min}} * \frac{1}{3 \text{ kg/m}^3} = 2,706 * 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{min}} = 2,706 * 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{min}}$$

Porém, vale lembrar que, para o cálculo do tempo de equilíbrio do leito, é necessário utilizar a velocidade intersticial (v_i), que é calculada a partir da equação 5.9.

$$v_i = \frac{v}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

A Tabela 5.4 apresenta os valores finais de todos os termos da equação 4.33, utilizada para o cálculo do tempo em que o leito atinge o equilíbrio, utilizando o adsorvente Maxsorb III.

É importante ressaltar que a capacidade máxima de adsorção (W_0) encontrada na literatura é expressa em kg/kg . Por isso, faz-se necessário multiplicar a mesma pela densidade aparente do carvão ativado, para que fique expressa em kg/m^3 . Saha et al. (2008) fornecem um valor de 310 kg/m^3 para a densidade aparente do carvão ativado Maxsorb III, resultando em uma capacidade máxima de adsorção igual a $368,59 \text{ kg/m}^3$.

Tabela 5.4: Parâmetros utilizados e resultado obtido para o leito 1 com adsorvente Maxsorb III.

Parâmetros da Equação	
Altura do Leito (L,m)	1,00
Raio do Leito (r,m)	0,50
Velocidade do fluido na entrada da coluna (v, m/s)	0,00002706
Porosidade do leito (ϵ , adimensional)	0,40000000
Velocidade Intersticial (v_i , m/s)	0,00006764
Porosidade total do leito, (ϵ_T , adimensional)	0,580
Densidade do vapor de gasolina (ρ_A , kg/m ³)	3,000
Massa molecular do vapor de gasolina (MM _A , kg/mol)	0,070
Temperatura de operação do leito (T,K)	298,15
Constante de Adsorção (D, K ⁻²)	0,000000699
Densidade do sólido (ρ_s , kg/m ³)	310,000
Capacidade máxima de adsorção (W ₀ , kg/kg)	1,189
$\rho_s * W_0$ (kg/m ³)	368,590
Pressão de vapor da gasolina (P _A , kPa)	39
Pressão de operação do leito (P, kPa)	101,3
Constante dos Gases (R, m ³ Pa/molK)	8,314
Contribuição de cada termo da equação	
L/v	14784,056
(1- ϵ_T)/ ϵ_T	0,724
$\rho_s RT / MM_s$	106240,215
-2DT ² *W ₀ *LN(P _A /P)	43,723
exp(-D(T*ln(P _A /P)) ²)	0,945
P _A (Pa)	39000,000
Tempo de Equilíbrio (min)	1219708,422
Tempo de Equilíbrio (ano)	2,353

Na Tabela 5.5, apresenta-se o tempo de equilíbrio para a fibra de carvão ativado, ACF-1500, com capacidade máxima de adsorção (W₀) de 0,425. Assim como W₀, a constante de adsorção e a densidade aparente do ACF-1500 são alteradas, fornecendo um tempo de equilíbrio do leito igual a 40 dias.

Tabela 5.5: Parâmetros utilizados e resultado obtido para o leito 1 com adsorvente ACF-1500

Parâmetros da Equação	
Altura do Leito (L,m)	1
Raio do Leito (r,m)	0,5
Velocidade do fluido na entrada da coluna (v, m/s)	0,00002706
Porosidade do leito (ϵ , adimensional)	0,4
Velocidade Intersticial (v_i , m/s)	0,00006765
Porosidade total do leito, (ϵ_T , adimensional)	0,58
Densidade do vapor de gasolina (ρ_A , kg/m ³)	3
Massa molecular do vapor de gasolina (MM _A , kg/mol)	0,07
Temperatura de operação do leito (T,K)	298,15
Constante de Adsorção (D, K ⁻²)	4,244E-07
Densidade do sólido (ρ_s , kg/m ³)	50
Capacidade máxima de adsorção (W ₀ , kg/kg)	0,425
$\rho_s \cdot W_0$ (kg/m ³)	21,25
Pressão de vapor da gasolina (P _A , kPa)	39
Pressão de operação do leito (P, kPa)	101,3
Constante dos Gases (R, m ³ Pa/molK)	8,3144
Contribuição de cada termo da equação	
L/v	14781,966
(1- ϵ_T)/ ϵ_T	0,724137931
$\rho_s RT/MM_s$	106240,2154
-2DT ² *W ₀ *LN(P _A /P)	1,530457004
$\exp(-D(T*\ln(P_A/P))^2)$	0,96621089
P _A (Pa)	39000
Tempo de Equilíbrio (min)	57901,19
Tempo de Equilíbrio (dia)	40,21

5.2. Leito 2: corrente originada durante carregamento de tanque subterrâneo

Durante o procedimento de carregamento do tanque subterrâneo de um posto de gasolina, assume-se que este contém certo volume inicial de gasolina. Assim, ao injetar gasolina líquida há a saída de vapores de gasolina pelo respiro do mesmo. Isso se deve ao fato de que, a mistura

gasosa de ar e vapores de gasolina, anteriormente em equilíbrio com o líquido, deve ser deslocada para dar espaço ao volume de líquido que está sendo adicionado.

Desta forma, é possível obter a velocidade de entrada no leito 2, considerando que a mistura gasosa é expulsa a uma mesma vazão em que o líquido é carregado ao tanque. Segundo dados de Mercado, um caminhão-tanque descarrega 10 a 15 m³ a cada 15 minutos. Fazendo-se uma média entre os volumes fornecidos, obtém-se 12,5 m³. Assim, é possível chegar a uma vazão média de carregamento de gasolina ao tanque subterrâneo de 50 m³/h (Q), que equivale à vazão de saída dos vapores no tanque. Portanto, calcula-se a velocidade (v) que os vapores de gasolina chegam ao leito de adsorção, com 1m de diâmetro, através da relação mostrada na equação 5.10.

$$v = \frac{Q}{A} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Onde:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} = \text{área da seção transversal do leito cilíndrico.}$$

O leito 2 foi definido como possuindo uma altura maior que a do leito 1 e igual a 1,5m. Ambos possuem o mesmo diâmetro. Estes parâmetros podem ser vistos nas Tabelas 5.6 e 5.7, que indicam os cálculos até chegar ao valor final.

Nas Tabelas 5.6 e 5.7, os parâmetros são obtidos aplicando ambas as fórmulas com base nos valores definidos como parâmetros para o adsorvente Maxsorb III e, para efeitos comparativos, para o ACF-1500.

Tabela 5.6 – Parâmetros utilizados e resultado obtido para o leito 2 com adsorvente Maxsorb III

Parâmetros da Equação	
Vazão de entrada no leito (m ³ /h)	50
Vazão de entrada no leito (m ³ /s)	0,0139
Altura do Leito (L,m)	1,5
Raio do Leito (r,m)	0,5
Velocidade do fluido na entrada da coluna (v, m/s)	0,0177
Porosidade do leito	0,4
Velocidade Instersticial (v _i , m/s)	0,0442
Porosidade total do leito, (ε _T , adimensional)	0,58
Densidade do vapor de gasolina (ρ _A , kg/m ³)	3
Massa molecular do vapor de gasolina (MM _A , kg/mol)	0,07
Temperatura de operação do leito (T,K)	298,15
Constante de Adsorção (D, K ⁻²)	0,000000699
Densidade do sólido (ρ _s , kg/m ³)	310
Capacidade máxima de adsorção (W ₀ , kg/kg)	1,189
ρ _s * W ₀ (kg/m ³)	368,59
Pressão de vapor da gasolina (P _A , kPa)	39
Pressão de operação do leito (P, kPa)	101,3
Constante dos Gases (R, m ³ Pa/molK)	8,3144
Contribuição de cada termo da equação	
L/v	33,92920066
(1-εT)/εT	0,724137931
ρ _s RT/MM _s	106240,2154
-2DT ² *W ₀ *LN(P _A /P)	43,72275787
exp(-D(T*ln(P _A /P)) ²)	0,944959078
P _A (Pa)	39000
Tempo de Equilíbrio (s)	2799,2
Tempo de Equilíbrio (min)	46,7
Volume Máximo para Equilíbrio (m³)	39

Tabela 5.7 – Parâmetros utilizados e resultado obtido para o leito 2 com adsorvente ACF-1500

Parâmetros da Equação	
Vazão de entrada no leito (m ³ /h)	50
Vazão de entrada no leito (m ³ /s)	0,0139
Altura do Leito (L,m)	1,5
Raio do Leito (r,m)	0,5
Velocidade do fluido na entrada da coluna (v, m/s)	0,0177
Porosidade do leito, (ϵ , adimensional)	0,4
Velocidade Intersticial (v_i , m/s)	0,0442
Porosidade total do leito, (ϵ_T , adimensional)	0,58
Densidade do vapor de gasolina (ρ_A , kg/m ³)	3
Massa molecular do vapor de gasolina (MM _A , kg/mol)	0,07
Temperatura de operação do leito (T,K)	298,15
Constante de Adsorção (D, K ⁻²)	4,244E-07
Densidade do sólido (ρ_s , kg/m ³)	50
Capacidade máxima de adsorção (W ₀ , kg/kg)	0,425
$\rho_s * W_0$ (kg/m ³)	21,25
Pressão de vapor da gasolina (P _A , kPa)	39
Pressão de operação do leito (P, kPa)	101,3
Constante dos Gases (R, m ³ Pa/molK)	8,3144
Contribuição de cada termo da equação	
L/v	33,92920066
(1- ϵ_T)/ ϵ_T	0,724137931
$\rho_s RT/MM_s$	106240,2154
-2DT ² *W ₀ *LN(P _A /P)	1,530457004
exp(-D(T*ln(P _A /P)) ²)	0,96621089
P _A (Pa)	39000
Tempo de Equilíbrio (s)	132,9
Tempo de Equilíbrio (min)	2,2
Volume Máximo para Equilíbrio (m³)	2

5.3. Análise dos resultados

5.3.1. Leito 1

Visto que o Maxsorb III apresentava a melhor capacidade de adsorção, sua utilização foi inicialmente proposta para ambos os leitos. Observa-se, então, que o tempo requerido para que o leito 1 atinja o equilíbrio com este carvão ativado é bastante elevado, aproximadamente 2 anos e 4 meses.

Entretanto, após obter o resultado para este tempo de equilíbrio no leito 1 utilizando Maxsorb III, foi possível constatar que sua utilização pode ser questionada pelo fato de o leito 1 só necessitar de uma operação de dessorção após mais de dois anos de uso, o que pode não ser interessante economicamente. Isto porque o investimento inicial em um leito específico para a adsorção de COV's, provenientes da evaporação natural da gasolina, apenas começaria a ser recompensado a partir do segundo ano de uso, já que a primeira dessorção ocorreria após este tempo. De acordo com dados de mercado, apenas uma dessorção de um leito, com dimensões próximas às especificadas, não é suficiente para garantir o retorno do montante investido. Assim, foi feita a comparação entre o adsorvente ACF-1500, que já se mostrava inicialmente com uma menor capacidade de adsorção. Foi obtido um menor valor para o tempo necessário para que a dessorção seja realizada, de cerca de 40 dias.

Neste caso, torna-se importante realizar posteriores estudos para fornecer uma avaliação econômica que possa determinar qual seria, realmente, o adsorvente mais adequado. E, ainda, avaliar se a utilização desta unidade segregada para tratar apenas vapores devido à evaporação natural da gasolina seria economicamente interessante.

Como este tipo de avaliação econômica não faz parte do escopo deste trabalho, não é possível, no momento, chegar a conclusões precisas a respeito do adsorvente e da necessidade de utilização deste leito.

5.3.2. Leito 2

Para poder avaliar a capacidade de operação deste leito, foi considerado como variável de operação o volume máximo que pode ser carregado no tanque, de forma que o leito atinja o equilíbrio e possa, então, sofrer uma dessorção. Embora a dessorção possa ocorrer a qualquer momento, neste trabalho, considera-se que o leito opera até certa capacidade de adsorção. Esta operação tem como objetivo desgastar o mínimo possível os adsorventes contidos no leito e operar tanto a bomba a vácuo quanto o condensador somente quando necessário, a fim de que não haja gastos supérfluos.

Este volume foi obtido com base na vazão inicial utilizada de 50 m³/h e com o tempo de equilíbrio encontrado. Assim, foi possível chegar a um valor fácil de se controlar durante as operações de descarga de caminhão tanque nos postos de serviço.

Ao utilizar o adsorvente Maxsorb III, os resultados encontrados e mostrados na Tabela 5.6 revelam um tempo de equilíbrio de cerca de 47 minutos, o que representa o tempo máximo até a dessorção. Assim, para a vazão citada, obteve-se que o volume máximo de gasolina necessário para que o leito necessite de uma dessorção é de 39 m³. Supondo que, em média, um caminhão tanque descarrega 13m³ a um tanque subterrâneo de médio de porte (cerca de 30m³), a cada 2 dias, obtém-se que a dessorção deve ocorrer após 3 operações, equivalendo a aproximadamente 1 dessorção/semana. Com isso, ainda é possível mostrar que a bomba e o condensador não são operados com tanta frequência, o que diminui os gastos com utilidades e o trabalho dos operadores, reafirmando, assim, a simplicidade do equipamento.

Os parâmetros operacionais de postos de gasolina adotados acima, embora componham um cenário hipotético, são uma suposição adequada à realidade de diversos PRCs de médio e grande porte instalados no Brasil.

Em relação ao adsorvente ACF-1500, como pode ser constatado na Tabela 5.7, a sua utilização não parece ser adequada ao cenário relacionado ao carregamento do tanque subterrâneo, por

apresentar tempos de equilíbrio no leito extremamente baixos. Isto se deve ao fato deste cenário ser mais severo, apresentando altas taxas de emissão de vapores.

Capítulo 6: Considerações Finais

O presente trabalho teve por objetivo principal avaliar, para um cenário de postos de gasolina (PRCs), a problemática das emissões atmosféricas e investigar as soluções existentes para minimização das mesmas.

Com relação ao impacto das atividades dos PRCs relacionado à carga de poluentes lançados ao ar, foi possível constatar que valores aproximados calculados pela EPA, para os quatro primeiros cenários, tornam o problema relevante. Isto porque a estimativa da quantidade total de COVs para apenas um posto considerado de médio porte é de 12kg/dia, o que pode-se tornar cada vez maior visto a crescente evolução no consumo da gasolina como combustível.

Com base no que foi apresentado é possível concluir que as soluções conhecidas não são suficientes para eliminar completamente as emissões, isso considerando que também não há alternativa de se eliminar o problema atuando na fonte. Entretanto, as tecnologias exemplificadas, principalmente de recuperação, podem ser adequadas. Estas são facilmente aplicadas ao cenário de carregamento de combustíveis no tanque subterrâneo, responsável por mais de 40% do total de emissões previstas.

Cabe ressaltar ainda que há a possibilidade de recuperação do que é perdido de gasolina durante o abastecimento de veículos, explicitado como cenário 2, se realizadas algumas adequações nas instalações. Desta forma, a diminuição das emissões pode chegar a 97%.

Para o cenário 2, como parte integrante do sistema ORVR discutido, alguns fabricantes especializados comercializam uma solução para a adaptação do bico de abastecimento da bomba, que inclui dois tubos coaxiais, onde o líquido é bombeado para o veículo no tubo interno e o vapor gerado é aspirado pelo compartimento externo do tubo principal, retornando-os ao tanque. Esta tecnologia aparenta ser de simples implementação, por ser de fácil manuseio e apenas depender da troca do bico de abastecimento.

Com relação ao sistema proposto neste trabalho é importante ressaltar que a sua escolha se deu com base nos capítulos que enfatizam suas características e que as comparam. Ao se optar pela técnica de adsorção, também optou-se por definir, com base em balanços materiais no sistema, uma de suas variáveis operacionais, neste caso, o tempo de equilíbrio dos leitos, que é um parâmetro importante para a operação do equipamento, quando instalado em um PRC.

A partir do equacionamento, foi possível obter uma equação que permite obter o tempo que a coluna estaria sob condição de equilíbrio e, então, necessitaria de uma operação de dessorção para dar seguimento à recuperação do vapor. Este parâmetro, como citado, é muito importante para a operação do equipamento dentro de um posto, auxiliando os operadores e economizando com os eventuais gastos com utilidades necessários à operação da bomba e do condensador.

A seleção do adsorvente para preencher as colunas de adsorção foi realizada com base em dados obtidos da literatura (El-Sharkawy, 2008) e foram obtidos resultados para ambos, o Maxsorb III e a fibra ACF-1500. Estes resultados foram discutidos no item 5.3 separadamente, onde foi colocada em questão a necessidade de utilização de dois leitos segregados. Pelo fato de o leito 1, que opera com os vapores emanados devido à evaporação natural da gasolina, estar sub-utilizado, principalmente quando recheado com o adsorvente Maxsorb III, propõe-se uma nova configuração do processo.

Na ausência de uma análise econômica que possa embasar esta nova configuração, sugere-se que apenas um leito opere no sistema, tratando os vapores emanados pelas duas situações. Acredita-se que esta seria uma configuração viável já que, além de a evaporação natural da gasolina ocorrer de forma quase desprezível se comparada com o cenário de carregamento de tanque, o capital inicial para instalação do equipamento seria reduzido com a retirada de um dos leitos.

Como sugestão, também é possível manter a operação do equipamento com dois leitos, alterando a dimensão e a configuração do leito 1, destinado à evaporação natural da gasolina. Pelo fato deste leito estar, aparentemente, superdimensionado, considera-se interessante a

utilização de pequenos leitos, semelhantes à cartuchos, que poderiam ser facilmente trocados e não apresentariam tempos tão elevados para que ocorra a dessorção, quando recheados com Maxsorb III. Assim, como ultima análise, o cálculo utilizando a mesma equação e parâmetros para o leito 1, alterando-se sua altura para 10cm e mantendo o adsorvente como Maxsorb III, fornece um tempo para dessorção de cerca de 85 dias. É importante lembrar que trata-se de um adsorvente com a capacidade de adsorção muito maior que a média para os obtidos comercialmente, fazendo com que a recuperação dos vapores de gasolina seja possível aproximadamente no terceiro mês.

Adicionalmente, é importante ressaltar que muitas variáveis encontradas foram obtidas através de aproximações ou dados não precisos. Por isso, para futuros trabalhos, acredita-se que estudos detalhados para um único leito de adsorção no sistema, acompanhados de análises econômicas, poderiam trazer novas informações a respeito do sistema e de sua aplicabilidade ao cenário contextualizado.

Os equipamentos que sucedem a coluna de adsorção (bomba e condensador) não foram projetados, sendo necessário que as variáveis operacionais dos mesmos sejam estimadas. Assim, será possível obter uma análise completa do sistema de recuperação proposto.

Referências Bibliográficas

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=66833> e acessado em 22/08/2013
2. ALEXANDRE, A.F.F.. **Projecto de recuperação CO₂ a partir das unidades de Steam Methane Reforming da refinaria de Sines**, Dissertação (Mestrado), Portugal, 2011.
3. ALMEIDA, A.O.. **Recuperação de Compostos Orgânico Voláteis (COVs) emitidos no processo de produção de tubos fotorreceptores orgânicos**, Dissertação (Mestrado Profissional), 2005.
4. ALMEIDA, M.M., COELHO, M. e FARIAS T.. **Impacte Ambiental de um Posto de Abastecimento de Combustível Localizado num Eixo Rodoviário Urbano**, 2005.
5. ASSUNÇÃO, R.S.. **Avaliação das emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) em operações de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo**. Monografia (Especialização), Universidade Federal da Bahia (UFBA), 2003.
6. ARXO, **Arxo RecVap**. Vídeo disponível em: <http://www.youtube.com/watch?v=2pb1H3jWSI8> acessado em 26/08/2013.
7. BANSAL, R.C., GOYAL, M.. **Activated Carbon Adsorption**. EUA: Taylor and Francis Group, 2005.
8. BARROS, D., OLIVEIRA, V., SANTANA, M.F.E., CARVALHO, D.D., **Caracterização Ambiental dos postos de revenda de combustíveis no Rio de Janeiro**. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008.
9. BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 382/2006 que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.
10. BR Distribuidora, Portal de Produtos Automotivos - LEGISLAÇÃO VIGENTE. Disponível em: <http://www.br.com.br> e acessado em 22/08/2013.
11. BELEM, C.P. e VARGAS, R.M.F.. **Redução da Emissão de VOCs durante carga e descarga de hidrocarbonetos líquidos em indústrias petroquímicas**. Revista da Graduação. Editora Universitária da PUCRS – EDIPUCRS, v. 1, n. 2, 2008.

12. CROWL, D.A., LOUVAR, J.F., **Chemical Process Safety. Fundamentals with Applications**, Englewood Cliffs: PrenticeHall, 1990.
13. CRUZ, M.J.F., CARVALHO, F.R., STRAGEVITCH, L. , **Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolinas**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.
14. CUSSLER, E.L., **Difusion: Mass Transfer in Fluid Systems**, 3ª ed. EUA: Cambridge University Press, 2009.
15. DO, D.D. , **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**, Australia, 1998.
16. EL-SHARKAWY, I.I., MING H.J., NG. K.C., YAP C., SAHA B.B., **Adsorption Equilibrium and Kinetics of Gasoline Vapors onto Carbon-Based Adsorbents**, 2008.
17. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Technical Bulletin – Choosing an adsorption system for VOC: Carbon, Zeolite, or Polimers?**, EUA: Clean Air Technology Center, 1999.
18. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Compilation of Air Pollutant Emission Factors**. Petroleum Industry. AP-42, 5a edição, Vol. I, Cap.5.2, 2008.
19. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Control Techniques for Volatile Organic Compound Emissions from Stationary Sources**.EUA: Emissions Standards Division, 1992.
20. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Definition of Volatile Organic Compounds (VOC)**, 2009. Disponível em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm e acessado em 16/07/2013
21. FOGLER, H. S.. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
22. FOLHA DE SÃO PAULO, ONLINE. – Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/mercado/1174762-com-ipi-reduzido-inflacao-do-carro-cai.shtml> e ace/ssado em 22/08/2013
23. GOMIDE, R.. **Operações Unitárias – Volume 4: Operações de Transferência de Massa**, 1988.

24. HOINASHI, L.. **Avaliação de nano-estruturas de carbono para análise de compostos orgânicos voláteis**, Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
25. HUTHSON, N.D., YANG, R.T., **Theoretical Basis for Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation**, Universidade de Michigan, EUA, 1996.
26. KHAN, F.I., GHOSHAL, A.K.. **Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air**. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 13, 2000.
27. KNAEBEL, K.S.. **Adsorbent Selection**, *Adsorption Research, Inc.*, 2003. Disponível em: <http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf> e acessado em 08/08/2013.
28. LAVICH, R.R.. **Simulação de uma Coluna de Adsorção em Leito Fixo para a Remoção de Poluentes de Gás e Petróleo**. Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2003.
29. MARSH, H.. **Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons – A Critique**, Inglaterra, 1986.
30. MARTINS, D.O.. **Estudo do Controle de Emissões de Compostos Orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. Dissertação (Mestrado Profissional), Universidade Federal da Bahia (UFBA), 2004.
31. MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P.. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5ed. EUA: McGraw-Hill, 1993.
32. MIKAMI, W.R.. **Avaliação da eficiência de um sistema biológico para tratamento de emissões atmosféricas**. Monografia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.
33. MURANAKA, C.T.. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (USP), 2010.
34. National Fire Protection Association, NFPA/497 - Recommended Practice for the Classification of Flammable Liquids, Gases, or Vapors and of Hazardous (Classified) Locations for Electrical Installations in Chemical Process Areas, Edição de 1997.

35. OLIVEIRA, F./J.S.. **Tratamento microbiológico de ar contaminado com hexano em um biorreator tipo airlift**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2005.
36. PERRY, H.R., GREEN, D.W.. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, 7ª ed. EUA: McGraw-Hill, 1997.
37. PINTO, D.D.D., ARAÚJO, O.Q.F.A. e MEDEIROS, J.L.. **Curso de Membranas - Módulo I: Conceitos Básicos**, 2009.
38. PODDAR, T.K.. **Removal of VOCs from air by absorption and stripping in hollow fiber devices**. Tese de Doutorado, New Jersey Institute of Technology, 1995.
39. RICHARDS J.R., **Control of Gaseous Emissions: Student Manual**, APTI Course 415, 3ª ed. EUA: ICES Ltd., 2000.
40. RICHARDSON, J.F., HARKER, J.H., BACKHURST, J.R.. **Coulson and Richardson's Chemical Engeneering – Volume 2: Particle Technology and Separation Processes**, 5ª ed. Inglaterra: Butterworth-Heinemann, 2002.
41. RUTHVEN, D. M., **Principles of adsorption and adsorption processes**, Canadá, 1984.
42. SAHA S., CHAKRABORTY A., SAHA B.B., KOYAMA S.. **Performance Study of Adsorption Characteristics of Silica Gel-Water and Activated Carbon-n-Butane Systems**, Japão, 2008.
43. SCHMIDT-TRAUB, H.. **Preparative Chromatography of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 2005.
44. SHARMA, Y.K., MAJHI A., KUKRETI, V.S., GARG, M.O., **Stock loss studies on breathing loss of gasoline**. Journal Fuel 89, 2010.
45. SHEIKH, M.A., HASSAN, M.M., LOUGHLIN, K.F.. **Adsorption equilibria and rate parameters for nitrogen and methane on Maxsorb activated carbon**. Elsevier Science, Arábia saudita, 1996.
46. SINCOPEURO, **Portaria DNC nº 26/1992**, Instituição do livro de movimentação de combustíveis (LMC) Disponível em: <http://www.sincopetro.org.br> e acessado em 19/09/2013 às 17:45

47. SOARES, J.L.. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**, Dissertação (Mestrado), 1998.
48. SOARES, M.. **Aplicação da biofiltração no tratamento de vapores de gasolina**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2006.
49. SOUZA, A.M.. **Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanque**. Dissertação (Mestrado Profissional), Universidade Federal da Bahia (UFBA), 2004.
50. STONE, D.K., LYNCH, S.K., PANDULLO, R.F., EVANS, L.B., VATAVUK, W.M.. **Flares. Part I: Flaring Technologies for Controlling VOC-Containing Waste Streams**, Journal of the Air & Waste Management Association, 1992.
51. SZWARC, A., BRANCO, G.M., **Solução para controle da emissão de vapor de combustível em operações de abastecimento**, *Revista Brasil Engenharia*, 2012. Disponível em: http://www.brasilengenharia.com/portal/images/stories/revistas/edicao610/610_palavra01.pdf e acessado em 03/08/2013.
52. TROTTA, J., **Análise da concentração de ozônio troposférico presente no município de Sorocaba-SP**. – Monografia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.
53. VAN DER VAART, D. R., VATVUK, W. M., WEHE, A. H. **Thermal and Catalytic Incinerators for the Control of VOCs**, Journal of the Air & Waste Management Association, 1991.
54. WALAS, S.M.. **Chemical Process Equipment: Selection and Design**. EUA: Butterworth-Heinemann, 1990.
55. WELTY, J.R., WICKS, C.E., WILSON, R.E., RORRER, G.L.. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**, 5ed. EUA: John Wiley & Sons, 2008.