



**Programa de Pós Graduação *Lato Sensu*
Especialização em Gestão Ambiental**
Campus Nilópolis

Rone Felipe Amaral da Silva

**EMISSÕES FUGITIVAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) NA
INDÚSTRIA QUÍMICA**

Nilópolis – RJ

2012

Rone Felipe Amaral da Silva

**EMISSÕES FUGITIVAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) NA
INDÚSTRIA QUÍMICA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
especialista em Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. MSc. Gabriel Caetano da Silva

Co-orientador Prof. DSc. Geraldo André Thurler Fontoura

Nilópolis – RJ

2012

Rone Felipe Amaral da Silva

**EMISSÕES FUGITIVAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) NA
INDÚSTRIA QUÍMICA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
especialista em Gestão Ambiental.

Data de aprovação

Prof. MSc. Gabriel Caetano da Silva
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Prof. DSc. Geraldo André Thurler Fontoura
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. DSc. Ana Paula da Silva
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Prof. DSc. Carlos Eduardo Moreira Guarido
Instituto Estadual do Ambiente - INEA

Nilópolis – RJ

2012

AGRADECIMENTOS

Ao Deus criador, que me trouxe e me manteve aqui, que nunca faltou e esteve presente nos momentos mais difíceis da minha existência.

À minha família pela paixão dedicada em todos os momentos da minha vida e por apontar, com amor e sempre visando ao meu bem, os caminhos que eu não deveria seguir. À minha mãe pelos exemplos de amor e dedicação e de que a fé é capaz de tornar alguém imbatível e vencedor, por me mostrar diariamente o valor da humildade e fidelidade. Ao meu pai pela serenidade e exemplo de homem digno, por manter vivo em mim o bom caráter de um ser humano.

Aos amigos de hoje e sempre, não pelas semelhanças, mas pelas diferenças que somam em companhia, emoções e descobertas. Principalmente porque me ajudam a tornar cada dia um carnaval fora de fevereiro, cada som uma canção e uma orquestra inteira e cada momento único. Sou grato e sinto-me abençoado por Deus pelo vigor e calor da presença de cada um de vocês em minha vida, pelos conselhos, brigas, loucuras e tantas outras coisas engraçadas, emocionantes e fantásticas que me proporcionam.

Aos queridos amigos Marcos e Juliana, que compartilharam as melhores horas de risadas e companheirismo dentro e fora do IFRJ. Não teria me identificado tão bem com mais ninguém durante este curso.

Aos colegas de trabalho da Bayer que contribuíram tanto para a minha formação profissional.

Aos excelentes e brilhantes mestres do IFRJ pela oportunidade de continuar os meus estudos mantendo o impecável padrão de qualidade do ensino público federal. Agradeço ao professor Gabriel Caetano Silva por aceitar fazer parte deste trabalho.

Um agradecimento ao professor Geraldo André Thurler Fontoura pelo crescimento profissional que me possibilitou e pela co-orientação neste trabalho.

Aos meus pais que, incondicionalmente, sempre viram em mim potencial ilimitado e empenharam suas vidas a fornecer amor, educação e dignidade. Pelo exemplo de honestidade no qual me espelho todos os dias.

“Cada sonho que você deixa para trás,
é um pedaço do seu futuro que deixou de existir”
(Steve Jobs)

SILVA, Rone Felipe Amaral. Emissões Fugitivas de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) na Indústria Química. 144 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Programa de Pós Graduação em Gestão Ambiental, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Campus Nilópolis, Rio e Janeiro, RJ, 2012.

RESUMO

Empresas que fabricam, usam ou reciclam COVs como parte de seus processos podem perder para a atmosfera 10% ou mais do seu consumo total de solventes ou demais componentes contendo substâncias orgânicas devido a vazamentos na forma de emissões fugitivas em válvulas, bombas e outros equipamentos. Embora as emissões a partir de componentes individuais possam ser pequenas, o efeito cumulativo pode ser muito significativo ao longo dos anos. O principal efeito ambiental causado pelos COVs, em geral, é a formação do *smog* fotoquímico e a contribuição para formação de ozônio troposférico, constituinte primário do *smog* na presença de óxidos nitrosos (NOx). Tanto o fenômeno do *smog* quanto a presença de ozônio troposférico causam danos respiratórios, danos à vegetação (agricultura e ecossistemas), além de danos individuais associados a diferentes tipos de COVs como efeitos tóxicos e destruição da camada de ozônio na estratosfera. Nos últimos anos, o tema “emissões fugitivas” tem recebido maior atenção das indústrias químicas, resultado de pressões pelo surgimento de legislações, principalmente nos Estados Unidos e Europa. Em áreas onde existem legislações prescritivas sobre o tema, as indústrias de produtos químicos não têm alternativa senão cumprir as exigências legais. A implantação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas demanda um custo elevado a curto prazo; no entanto, representa ganhos para o meio ambiente, para a saúde humana, além de ganhos econômicos pela não-perda de produtos importantes nos processos industriais.

Palavras-chave: Emissões Fugitivas, Compostos Orgânicos Voláteis, COVs.

SILVA, Rone Felipe Amaral. Emissões Fugitivas de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) na Indústria Química. 144 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Programa de Pós Graduação em Gestão Ambiental, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Campus Nilópolis, Rio e Janeiro, RJ, 2012.

ABSTRACT

Manufacturing companies which use or recycle VOCs as part of its process may lose 10% of it to the atmosphere or more of its total consume of solvents or others components that contain organic substances due to leak of fugitive emissions from valves, pumps and other equipments. Although the emissions from individual components can be small, the cumulative effect can be more relevant along the years. The main environmental effect of VOCs in general is the photochemical smog formation and contribution for the tropospheric ozone formation, primary photochemical smog constituent in the presence of nitrous oxides (NOx). Both smog phenomenon as the tropospheric ozone presence cause respiratory injuries, vegetation damage (agriculture and ecosystems), besides individual damages related to different types of VOCs as toxic effects and stratospheric ozone layer destruction. In the last years, the theme "fugitive emissions" has received more attention of the chemical industries, as a result of pressure due to the development of regulations, specially from the United States and Europe. In areas where regulations related to this theme were created, the chemical industries have no alternative but follow the legal requirements. The implementation of Fugitives Emission Monitoring Program requires high costs in a short period of time; however it represents gains for the environment, human health, also economic gains due to the non-lost of important products in the industrial processes.

Key-words: Fugitive Emissions, Volatile Organic Compounds, VOCs.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1	Imagem de emissões fugitivas em uma unidade industrial feita com uma câmera de Infra-vermelho	22
Figura 1.2	Fontes de emissão de COVs em operações industriais	24
Figura 1.3	Camadas da superfície da Terra	27
Figura 1.4	Esquemática do ciclo fotoquímico do ozônio	33
Figura 1.5	Variação da composição dos gases atmosféricos envolvidos no <i>smog</i> fotoquímico	34
Figura 2.1	Requisitos básicos do <i>LDAR</i>	54
Figura 3.1	MiniRAE 3000 – Detector de vapores orgânicos	79
Figura 3.2	Típicas fontes de emissões fugitivas	83
Figura 3.3	Exemplo de um diagrama simplificado de processo	84
Figura 3.4	Contribuição das emissões em diversos equipamentos de seis refinarias	85
Figura 3.5	Percentagens de emissões fugitivas vs equipamentos industriais	85
Figura 3.6	As fontes e os custos das emissões fugitivas	91
Figura 3.7	Comparação entre concentração local estimada e medida de benzeno em uma unidade industrial	93
Figura 3.8	Desenho do corte de uma válvula	100
Figura 3.9	Desenho do corte de um flange/conexão	101
Figura 3.10	Desenho do corte de uma bomba	102
Figura 3.11	Desenho do corte de uma válvula de alívio	103
Figura 3.12	Ilustração de tubulação e tanque com fontes de emissão	105
Figura 3.13	Monitoramento de campo com MiniRAE 3000 – Detector de vapores orgânicos	107
Figura 3.14	Interface do Software DÉFI© da empresa SNCLavalin	108
Figura 4.1	Árvore de decisões para um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Fontes de emissão de COVs em operações industriais	23
Tabela 1.2	Diferentes classes de COVs	25
Tabela 1.3	Espécies de COVs – características e reatividade	28
Tabela 1.4	Informações toxicológicas dos COVs sobre a saúde humana	36
Tabela 2.1	Valores limites para emissão de COVs - Revestimento de bobinas	44
Tabela 2.2	Valores limites para emissão de COVs - Revestimento adesivos	44
Tabela 2.3	Valores limites para emissão de COVs - Produção de revestimentos, vernizes, tintas de impressão e adesivos	45
Tabela 2.4	Valores limites para emissão de COVs - Processamento de borracha	45
Tabela 2.5	Valores limites para emissão de COVs – Produção de Fármacos	46
Tabela 2.6	Regulamentações do Texas aplicadas a emissões de COVs	50
Tabela 2.7	Regulamentações Federais que requerem um programa de <i>LDAR</i> utilizando o Método EPA 21	52
Tabela 2.8	Regulamentações Federais que requerem utilização do Método EPA 21 sem a implementação de um programa <i>LDAR</i>	53
Tabela 2.9	Valores limites para emissão de COVs - Adesivos e revestimentos	60
Tabela 2.10	Valores limites para emissão de COVs – Processos de revestimento em setores industriais diversos	61
Tabela 2.11	Valores limites para emissão de COVs – Processos de revestimento de bobinas	61
Tabela 2.12	Valores limites para emissão de COVs – Processos de revestimento, tintas e vernizes	62
Tabela 2.13	Valores limites para emissão de COVs – Processos de fabricação de fármacos	62
Tabela 2.14	Valores limites para emissão de COVs – Processos de conversão de borracha natural ou sintética	62
Tabela 2.15	Isenções por critérios tecnológicos	68
Tabela 2.16	Definição preliminar de vazamento	71
Tabela 2.17	Síntese das fases do programa de monitoramento de emissões fugitivas	75
Tabela 3.1	Comparação entre características dos instrumentos de Monitoramento	82

Tabela 3.2	Percentual de emissões fugitivas por equipamento/ componente numa unidade de processo típica	86
Tabela 3.3	Eficiência do controle de emissões fugitivas	89
Tabela 3.4	Equações de correlação <i>EPA</i> para a Indústria de Transformação (Química Orgânica Sintética)	109
Tabela 3.5	Taxas de Emissão Zero Padrão <i>EPA</i> para a Indústria de Transformação (Química Orgânica Sintética)	109
Tabela 3.6	Fatores de Emissão <i>EPA</i> para a Indústria de Transformação (Química Orgânica Sintética)	111
Tabela 4.1	Comparação entre regulamentações e padrões de emissão	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAPP	<i>Canadian Association of Petroleum Producers</i>
CAR	<i>Consolidated Federal Air Rule</i>
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CCA	<i>Clean Air Act</i>
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of The Environment</i>
CEPRAM	<i>Conselho Estadual do Ambiente (Bahia)</i>
CFC	Clorofluorcarbono
CLRTAP	<i>Convention on Long-range Transboundary Air Pollution</i>
COFIC	Comitê de Fomento Industrial de Camaçari
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente (Rio de Janeiro)
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CRA	Centro de Recursos Ambientais
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
HECS	<i>Healthy Environments Consumers</i>
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
IMPEL	<i>European organisation of Inspectorate for the environment.</i>
KPa	<i>Kilopascal</i>
LDAR	<i>Leak Detection and Repair</i>
MDF	<i>Medium-density fiberboard</i>
M/M%	Massa a massa
NESHAP	<i>National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants</i>
NSPS	<i>New Source Performance Standards</i>
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
OVA	<i>Organic Vapour Analyzer</i>
PAN	Nitrato de peroxila
PCEF	Programa de Controle de Emissões Fugitivas
PPEOB	Programa de Proteção a Exposição Ocupacional ao Benzeno
PPM	Parte por milhão
PPMV	Parte por milhão por volume
PROMON AR	Programa de Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas para a Atmosfera
RCRA	<i>Resource Conservation and Recovery Act</i>
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos

<i>SIPs</i>	<i>State Implementation Plans</i>
<i>SOx</i>	<i>Óxidos de enxofre</i>
<i>SOCMI</i>	<i>Synthetic Organic Chemical Manufacturing Industry</i>
<i>UNECE</i>	<i>United Nations Economic Commission for Europe</i>
<i>UV</i>	<i>Ultravioleta</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1. EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs: POLUIÇÃO AMBIENTAL E IMPLICAÇÕES PARA A SAÚDE	21
1.1 O QUE SÃO EMISSÕES FUGITIVAS	21
1.2 OS COVs	22
1.3 A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR COVs E AS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DOS POLUENTES NA ATMOSFERA: A FORMAÇÃO DO OZÔNIO	26
1.3.1 Transformações Químicas na Atmosfera	30
1.3.2 Oxidantes na Atmosfera	32
1.3.3 A formação do ozônio no <i>Smog</i> Fotoquímico	33
1.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E CONSIDERAÇÕES SOBRE A SAÚDE HUMANA	34
2. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR E LEGISLAÇÃO APLICÁVEL	39
2.1 PADRÕES DE REGULAMENTAÇÃO INTERNACIONAL	40
2.1.1 União Européia	40
2.1.1.1 Diretiva 94/63/CEE do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 de dezembro de 1994 relativa ao controle das emissões de COVs resultante do armazenamento de gasolina e da sua distribuição dos terminais para as estações de serviço	41
2.1.1.2 Diretiva 1999/13/CE do Conselho de 11 de Março de 1999 relativa à limitação das emissões de COVs resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações	43
2.1.1.3 <i>Difuse VOC Emissions – European Organisation of Inspectorate for the Environment (IMPEL)</i>	46
2.1.1.4 Países Membros da União Européia	46
2.1.1.4.1 Bélgica	46
2.1.1.4.2 Dinamarca	47
2.1.1.4.3 Alemanha	47
2.1.1.4.4 Holanda	48
2.1.1.4.5 Suécia	48
2.1.2 Estados Unidos	49
2.1.2.1 LDAR (<i>Leak Detection And Repair</i>)	51
2.1.2.2 Elementos do LDAR	54
2.1.2.2.1 Identificação dos componentes	54
2.1.2.2.2 Definição de Vazamento	55
	14

2.1.2.2.3 Monitoramento dos Componentes	55
2.1.2.2.4 Reparo dos Componentes	55
2.1.2.2.5 Registros	56
2.1.2.3 Estabelecendo um Programa LDAR	56
2.1.2.4 Definição interna de vazamento para válvulas e bombas	57
2.1.2.5 Frequência do monitoramento	57
2.1.3 Canadá	58
2.1.4 União Européia, Estados Unidos e Canadá – Convenção Sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância	59
2.2 PADRÕES DE REGULAMENTAÇÃO NO BRASIL	63
2.2.1 Portaria CRA nº 5210 de 14 de fevereiro de 2005 - Bahia	64
2.2.2 Portaria IMA nº 12.064 de 29 de dezembro de 2009 - Bahia	64
2.2.3 Guia para o Programa de Controle de Emissões Fugitivas do Pólo Industrial de Camaçari – Bahia	65
2.2.4 Decreto nº 10847 de 10 de setembro de 2007 – Uberlândia	75
2.2.5 Resolução nº 054 de 22 de dezembro de 2005 – Paraná	76
3. MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS - CONCEPÇÕES	
GERAIS E METODOLOGIA PARA MONITORAMENTO DA EMISSÃO DE COVs	78
3.1 DEFINIÇÃO DE MONITORAMENTO	79
3.2 INSTRUMENTOS DE MONITORAMENTO	80
3.2.1 Detectores por Ionização de Chamas (<i>Flame Ionization Detectors – FIDS</i>)	80
3.2.2 Detectores por Foto-ionização	81
3.2.3 Detectores de Infra-Vermelho não dispersivos	81
3.2.4 Detectores por Combustão	81
3.3 VISÃO GERAL DO MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs	83
3.3.1 Benefícios do monitoramento	87
3.4 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA DETECÇÃO DE VAZAMENTOS	90
3.5 A ABORDAGEM DOS CUSTOS NO MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS	91
3.6 FATORES DE EMISSÃO E CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NO MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS	92
3.6.1 Fatores de emissão	92
3.6.2 Correlações Matemáticas	92
3.7 METODOLOGIA EPA PARA MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS	94
3.7.1 MÉTODO EPA 21	94
3.7.1.1 Aplicação	94
3.7.1.2 Definições	95

3.7.1.2.1 Gás de calibração	95
3.7.1.2.2 Precisão de calibração	95
3.7.1.2.3 Definição de vazamento	95
3.7.1.2.4 Emissão não detectável	95
3.7.1.2.5 Composto de referência	95
3.7.1.2.6 Fator de resposta	95
3.7.1.2.7 Tempo de resposta	96
3.7.1.2.8 Gás zero	96
3.7.1.2.9 Gás de calibração	96
3.7.1.3 Coleta de amostra, prevenção, armazenamento e transporte	96
3.7.1.4 Cálculo do fator de resposta	97
3.7.1.5 Teste de Precisão Calibração	98
3.7.1.6 Teste do tempo de resposta	99
3.7.1.7 Calibração do instrumento	99
3.7.1.8 Procedimento para monitoramento dos equipamentos	99
3.7.1.8.1 Tipo I:	99
3.7.1.8.1.2 Válvulas	100
3.7.1.8.1.3 Flanges e outras conexões	101
3.7.1.8.1.4 Bombas e compressores	101
3.7.1.8.1.5 Válvulas de alívio	102
3.7.1.8.1.6 Drenos	103
3.7.1.8.1.7 Linhas “abre-fecha” ou válvulas	103
3.7.1.8.1.8 Sistema de desgaseificação de selos e <i>vents</i>	103
3.7.1.8.1.9 Porta de acesso de selos	103
3.7.1.8.2 Tipo II	104
3.7.1.8.2.1 A bomba ou selos compressores	104
3.7.1.8.2.2 Sistema de desgaseificação de selos e <i>vents</i> e dispositivos de descompressão	104
3.7.1.8.3 Procedimento alternativo de triagem	105
3.7.1.9 Critério de Desempenho e Avaliação dos detectores portáteis de COVs	105
3.8 CRIAÇÃO DE UM PROGRAMA DE MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS	106
3.8.1 Estudo do Processo Produtivo	106
3.8.2 Cadastramento das Fontes de Emissão	106
3.8.3 Elaboração dos Fluxogramas em CAD dos Sistemas Objetos de Monitoramento	107
3.8.4 Visita de campo para elaboração dos roteiros de monitoramento	107
3.8.5 Monitoramento de Campo	107

3.8.6 Utilização de Software específico para um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas	108
3.8.7 Cálculo das Emissões	108
3.8.7.1 Cálculo das Emissões – Equações de Correlação	108
3.8.7.2 Cálculo das Emissões – Fatores de Emissão	110
3.8.8 Relatório e Fluxograma de Vazamento	112
3.8.9 Manutenção de fontes que apresentaram vazamento	112
3.8.10 Remonitoramento de fontes	112
4. CONSIDERAÇÕES ACERCA DOS ASPECTOS ENVOLVIDOS	
NAS EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs	113
4.1 ASPECTOS LEGAIS E AMBIENTAIS	113
4.2 ASPECTOS TÉCNICOS	115
4.3 ASPECTOS ECONÔMICOS	116
CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	120
ANEXOS	127

INTRODUÇÃO

Para assegurar a qualidade de vida das gerações futuras, é necessário garantir padrões de qualidade ambiental aceitáveis em nível de ar, água e solo. A degradação dos recursos naturais leva a sociedade, o poder público e a iniciativa privada a repensar os conceitos e ferramentas da gestão ambiental em um cenário onde o avanço demográfico e industrial parece não contribuir para os conceitos de desenvolvimento sustentável.

Quando ocorrem alteração e degradação do ar, comprometem-se os processos fotossintéticos e prejudica-se a vegetação terrestre e aquática; são agredidos os ciclos do nitrogênio, oxigênio e carbono, ocasionando mudanças climáticas (LISBOA e KAWANO, 2007).

De acordo com Onate (2007), a média da temperatura global tem se tornado mais elevada cerca de 0,6°C; soma-se a isso uma redução significativa da qualidade do ar nas grandes cidades e centros urbanos, palco do desenvolvimento industrial. Principalmente nas megalópoles, onde os efeitos tornam-se nefastos, já se determinou que a poluição atmosférica contribui para inúmeras patologias (LISBOA e KAWANO, 2007); certas substâncias como o benzeno, por exemplo, são genotóxicas e carcinogênicas (CHAMBERS *et al.* 2008).

A poluição atmosférica possui fontes diversas: automóveis, queimadas, processos naturais e processos oriundos das diversas indústrias hoje espalhadas pelo mundo, cujas emissões são resultados de inúmeros processos; alguns visíveis e outros imperceptíveis como as emissões fugitivas.

As discussões em torno das emissões atmosféricas estão cada vez mais em pauta no planejamento das metas ambientais das indústrias e cada vez mais elas têm sido alvo de pressões por parte da sociedade e de restrições legais. Neste sentido, o setor industrial tem atuado de forma a diminuir os impactos causados por seus processos, objetivando, inclusive, o desenvolvimento sustentável. O poder público, preocupado com a preservação do meio ambiente, busca, por meio de assinaturas de protocolos, definições de diretrizes legais e acordos, diminuir o grau de emissão de substâncias nocivas e poluentes à natureza; enquanto que as indústrias encontram no controle das emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis, por exemplo, um desafio em meio à complexidade e magnitude das plantas industriais devido a fatores diversos, entre eles, os custos deste trabalho. As consequências vão desde os efeitos nocivos à saúde do trabalhador e ao meio ambiente, até às perdas financeiras envolvidas (ASSUNÇÃO, 2003).

A legislação para regulamentação das emissões fugitivas surgiu nos Estados Unidos na década de 70 como consequência da necessidade de melhorar a qualidade do ar e tem sido usada na redução de alguns poluentes específicos; em contrapartida, o

desenvolvimento da legislação de proteção ambiental na Europa, por exemplo, teve um ponta pé inicial mais tardio. Na União Européia, a tendência inicial era promulgar legislação dirigida para o controle de locais propensos a liberação de materiais perigosos (ELLIS, 1996). No Brasil, até o momento, tem-se conhecimento de obrigação legal que trata do assunto apenas nos estados da Bahia e do Rio de Janeiro e estudos mais apurados sobre este tipo de emissão, bem como seu controle em nível industrial, é bastante escasso. No Rio de Janeiro, o Instituto Estadual do Ambiente (INEA), tem incluído, nas licenças ambientais, condicionantes específicas (condições de validade das licenças) que tratam do assunto. Este órgão ambiental tem exigido a implantação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas para as indústrias, que por sua vez, devem reportar semestralmente as ações implementadas e resultados para atendimento deste requisito, ainda que a legislação estadual não preveja este controle.

De acordo com Peters e Stephens (2001) *apud* Onate (2007) o resultado do monitoramento das emissões fugitivas pode depender dos seguintes fatores: projeto dos equipamentos, idade e qualidade dos equipamentos, padrões da instalação (qualidade de válvulas, flanges, selos etc), pressão de vapor dos fluidos no processo, número e tipo de fontes, método utilizado na determinação/quantificação das emissões fugitivas (medição direta ou estimada), inspeção e manutenção de rotina (troca de componentes antigos) e capacidade de produção (volume da produção, produção em batelada ou contínua etc). Independentemente de quaisquer impactos ambientais, elas podem resultar em enormes encargos financeiros na indústria porque elas representam uma enorme perda de materiais potencialmente valiosos e uma das causas da ineficiência da unidade produtiva (ONATE, 2007). Embora a carga emitida por uma única fonte seja pequena, um grande número de fontes de vazamento pode resultar em uma carga significativa de poluentes lançados na atmosfera. Por isso, acredita-se que a redução e o controle das emissões fugitivas seja uma contribuição significativa e de longo prazo para atingir a redução do impacto ambiental das indústrias químicas, petroquímicas e demais indústrias de transformação.

Dentro deste contexto, os objetivos deste trabalho foram:

Objetivos Gerais:

Levantar informações acerca de emissões fugitivas de COVs: aspectos legais, metodologias de monitoramento, informações sobre saúde, segurança e meio ambiente.

Objetivos Específicos:

- Pesquisar leis e regulamentos aplicáveis ao tema Emissões Fugitivas de COVs, englobando a abrangência das obrigações legais nos estados norte-americanos e Europa e a tendência do tema no Brasil;
- identificar as informações referentes aos riscos para o meio ambiente e para a saúde humana decorrentes de incidentes de emissões destas substâncias;
- identificar os benefícios da implantação de um “Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas na Indústria Química”;
- estudar a metodologia atualmente mais utilizada para implantação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas.

CAPÍTULO 1: EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs: POLUIÇÃO AMBIENTAL E IMPLICAÇÕES PARA A SAÚDE

1.1 O QUE SÃO EMISSÕES FUGITIVAS?

Na definição do conceito de emissões fugitivas, é necessário abordar alguns conceitos básicos sobre indústria e poluição do ar. Indústria é um termo genérico que se usa para denominar entidades que realizam qualquer tipo de produção material em grande escala. A produção de uma indústria envolve a transformação de matéria-prima em produto. Essa transformação ocorre por meio de um conjunto de atividades às quais se nomeia processo produtivo. Na maioria destes processos não é possível estabelecer uma relação de igualdade entre as entradas de matérias-primas e saídas de produtos e subprodutos. Isso ocorre porque os processos envolvem perdas e, conseqüentemente, emissões. Neste caso, o termo emissão está sendo genericamente empregado para denominar qualquer tipo de perda de produto para fora do processo. Algumas emissões são do próprio processo, normalmente vinculadas a questões de disponibilidade de tecnologia. Outras são decorrentes de má qualidade de insumos e matérias-primas, equipamentos mal concebidos, desempenho operacional insatisfatório, operações de limpeza e, ainda, despejos e vazamentos acidentais (MATTOS, 2000).

De acordo com Wallace (1979 *apud* MATTOS, 2000) as fontes de emissões atmosféricas podem ser pontuais e não pontuais. Na fonte pontual, toda a emissão está concentrada em um único ponto. As fontes não pontuais são caracterizadas por áreas abertas à atmosfera, ou ainda, por fontes múltiplas dispersas por toda a unidade. Em áreas abertas a emissão ocorre por volatilização de compostos que estão presentes na massa líquida contida nestas áreas.

Mattos (2000) ainda aponta a existência de fontes múltiplas que constituem outra parcela de emissões não pontuais. Estas fontes são compostas de equipamentos e componentes que integram as redes de transporte de produtos dentro do processo. A emissão em fontes deste tipo decorre, justamente, de pequenos vazamentos nos sistemas de vedação. O conceito de emissão não-pontual aproxima-se do conceito de emissão fugitiva, que consiste na liberação difusa e, portanto, não-pontual.

Emissões fugitivas são comumente definidas como qualquer substância ou mistura de substâncias químicas, em qualquer estado físico, que representam um vazamento imprevisto em uma unidade industrial (Figura 1.1). Abrangem, também, todas as perdas de materiais (geralmente voláteis), por meio de evaporação, queima, derrames e fugas inesperadas. Estes vazamentos ocorrem aleatoriamente e de forma difícil de se prever em tubulações e equipamentos tais como: válvulas, flanges, selos de bombas, conexões, selos

de compressores de água e óleo, dentre outros. Em geral, estas emissões não são visíveis, mas podem ser medidas em cada uma das fontes na faixa de concentração em partes por milhão (ppm) (ONATE, 2007) ou podem ser estimadas com base em fatores de emissão padrão para o tipo e uso de equipamentos instalados (CHAMBERS *et al.* 2008). Os três aspectos importantes deste tipo de emissão são: os custos associados às perdas de produtos na indústria, a exposição ocupacional e, de acordo com Peters (2001 *apud* ONATE, 2007), a formação do ozônio na troposfera.



Figura 1.1 Imagem de emissões fugitivas em uma unidade industrial feita com uma câmera de Infra-vermelho

Fonte: Drago (2010b)

1.2 OS COVs

Na literatura é possível encontrar uma série de definições para COVs. De acordo com Abelsohn *et al.* (2002 *apud* GIODA e GIODA, 2006), os COVs constituem um grupo que contém carbono e que tendem a evaporar rapidamente em temperaturas ordinárias; estão presentes na atmosfera em níveis baixos e, geralmente, são encontrados em concentrações mais elevadas em ambientes internos do que ao ar livre. Derwent (1995 *apud* JUNQUEIRA, 2005) define COV como todo composto que contém carbono e reage fotoquimicamente na atmosfera, excluindo carbono elementar, monóxido e dióxido de carbono. Segundo Schirmer e Rudniak (2009), considera-se COV todo composto que, à exceção do metano, contém carbono e hidrogênio, o qual, possivelmente, pode ser substituído por outros átomos como halogênios, oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo, excluindo-se óxidos de carbono e carbonatos. De modo geral, possuem elevada pressão de vapor (sendo facilmente

vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes), apresentando valores da constante da Lei de Henry superiores a 10^{-5} atm.m³.mol⁻¹ e com pesos moleculares inferiores a 200 g.mol⁻¹. Para Assunção (2003), a maior parte dos compostos orgânicos com menos de 12 átomos de carbono é considerado COV.

Os COVs incluem a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas (fontes fixas) e por veículos automotores (fontes móveis) (SCHIRMER e RUDNIAK, 2009) e pela queima de combustível fóssil, revestimento de superfícies (por exemplo o uso de tintas) e solventes. Outra fonte de COVs são as florestas e as vegetações naturais segundo Abelsohn *et al.*, (2002 *apud* GIODA e GIODA, 2006). A tabela 1.1 apresenta diferentes operações industriais que resultam na emissão de COVs e a Figura 1.2 sintetiza o início da cadeia de emissão de COVs e seus desdobramentos.

Tabela 1.1 Fontes de emissão de COVs em operações industriais

Fonte	Emissões (ton)	% contribuição
Separação bruta	804	14,03
Processos de destilação	742	12,95
Processamento de Hidrocarbonetos de baixo peso molecular	806	14,07
Processamento de Hidrocarbonetos residuais	84	1,47
Processamento de compostos auxiliares	22	0,38
Estação de Tratamento de Efluentes	1116	19,48
Carregamento de caminhão	475	8,29
Tanques de Armazenamento	1680	29,32

Fonte: Adaptado de Rao *et al.*,(2005)

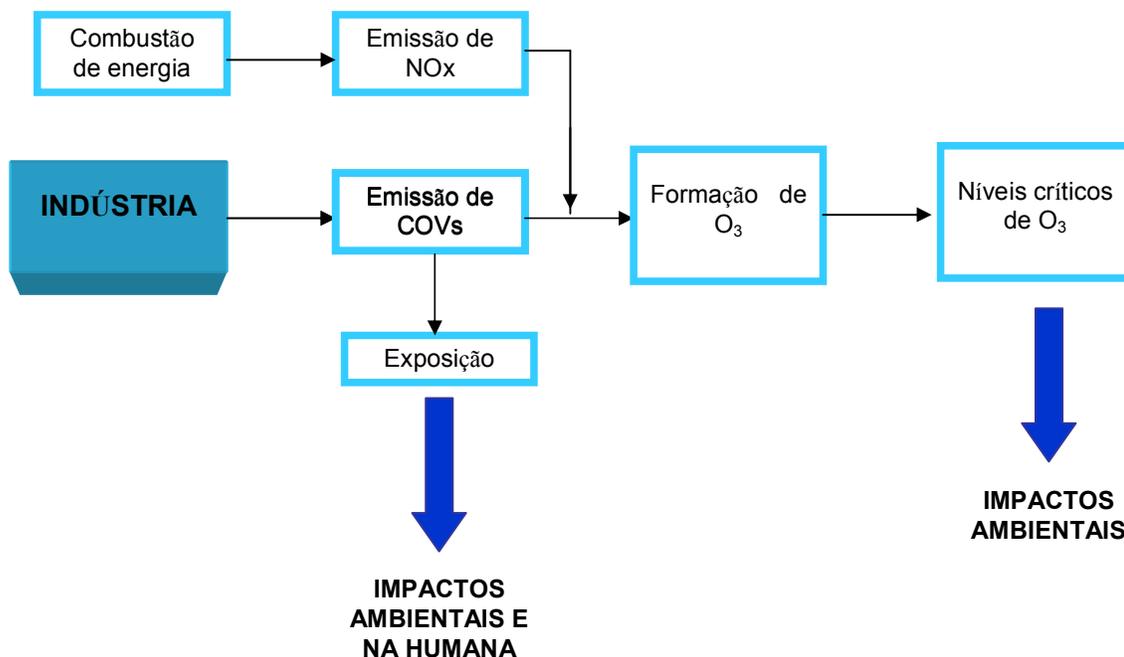


Figura 1.2 Representação da emissão de COVs para a atmosfera

Fonte: adaptado de Killimont *et al.*, (2000)

De acordo com Hosi *et al.* e Srivastava (2008, 2004 *apud* KRÓL *et al.*, 2010) mais de 500 compostos orgânicos têm sido classificados como COVs; eles incluem alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos clorados, aldeídos saturados e insaturados, cetonas, ésteres, haletos de alquila e álcoois. Alguns COVs comuns são: acetaldeído, acetona, benzeno, tetracloreto de carbono, acetato de etila, etilenoglicol, formaldeído, heptano, hexano, álcool isopropílico, metil-etil-acetona e cloreto de metila (KHAN e GHOSHAL, 2000).

Wang e Austin (2006), Ras *et al.* (2009) e Maeda *et al.* (2006, 2009, 1995 *apud* KRÓL *et al.*, 2010), classificam os COVs em subgrupos de acordo com o número de propriedades que possuem (por exemplo: volatilidade, potencial de formação de ozônio, polaridade e seus efeitos em ecossistema) (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 Diferentes classes de COVs

Classificação dos compostos orgânicos voláteis de acordo com sua volatilidade		
Nome	Abreviação	
Composto orgânico muito volátil	COMV	
Composto orgânico volátil	COV	
Composto orgânico semi-volátil	COSV	
Classificação dos compostos orgânicos voláteis de acordo com sua ação em ecossistemas e saúde humana		
Nome (abreviação) ¹	Características	Exemplos
Composto orgânico volátil oxidante (COV-OX)	Alto potencial para geração de oxidantes fotoquímicos (O ₃ , PAN - nitrato de peroxila)	Alcanos C ₂ -C ₈ Alcenos C ₂ -C ₈ Alcinos C ₂ -C ₈ Xilenos Arenos Terpenos Tetrametil benzenos
Composto orgânico volátil tóxico (COV-TOX)	Altamente tóxicos para organismos vivos	Hidrocarbonetos clorados Hidrocarbonetos oxigenados
Composto orgânico semi-volátil (SCOSV)	Efeitos adversos à saúde humana (lesões na pele e alergias)	Bifenilas policloradas Hidrocarbonetos policíclicos aromático Ésteres de ácido ftálico
COV-FORM	Poluição secundária da atmosfera como resultado de oxidação fotoquímica	Ácidos graxos livres Aldeídos Esteres Cetonas
COV-START	Altamente capazes de destruir a camada de ozônio estratosférica	Clorofluorocarbonos Carbonos halogenados Hidrocarbonetos halogenados
COV-CLAIM	Potencial altamente positivo ou negativo no aquecimento global	Dimetilsulfóxido Metano

¹ A fonte original não cita o nome completo das abreviações. Para algumas delas, foi assumido o nome de acordo com suas características.

Fonte: adaptado de Król *et al.* (2010)

1.3 A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR COVs E AS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DOS POLUENTES NA ATMOSFERA: A FORMAÇÃO DO OZÔNIO

A poluição atmosférica é causada por processos físicos, químicos e dinâmicos que conduzem à emissão de gases e partículas por certas fontes de combustão, sua acumulação das substâncias na atmosfera causam danos ao meio ambiente. Ela também é resultado da ação do homem nos transportes, atividades agrícolas e industriais. Os poluentes lançados na atmosfera passam por constantes processos de modificação (GOMES, 2002; PIRES, 2005) causando mudanças na composição do ar ou em suas propriedades. Em níveis elevados estes poluentes tornam o ar atmosférico impróprio, nocivo ou inconveniente à saúde do homem, animais, vegetais e alguns materiais (BRANCO e MURGEL, 2004; KAWANO, 2003 *apud* SCHIMER e RUDNIAK, 2009). A maioria dos estudos sobre poluição do ar se refere à região da troposfera (Figura 1.3), pois é nela que ocorrem intensa movimentação e transformação dos compostos gasosos e das partículas emitidas (ROCHA *et al.* 2004). As emissões industriais de alguns países em desenvolvimento e economias emergentes passaram a contribuir substancialmente para a carga global de poluentes (CASARETT e DOULLS, 2008).

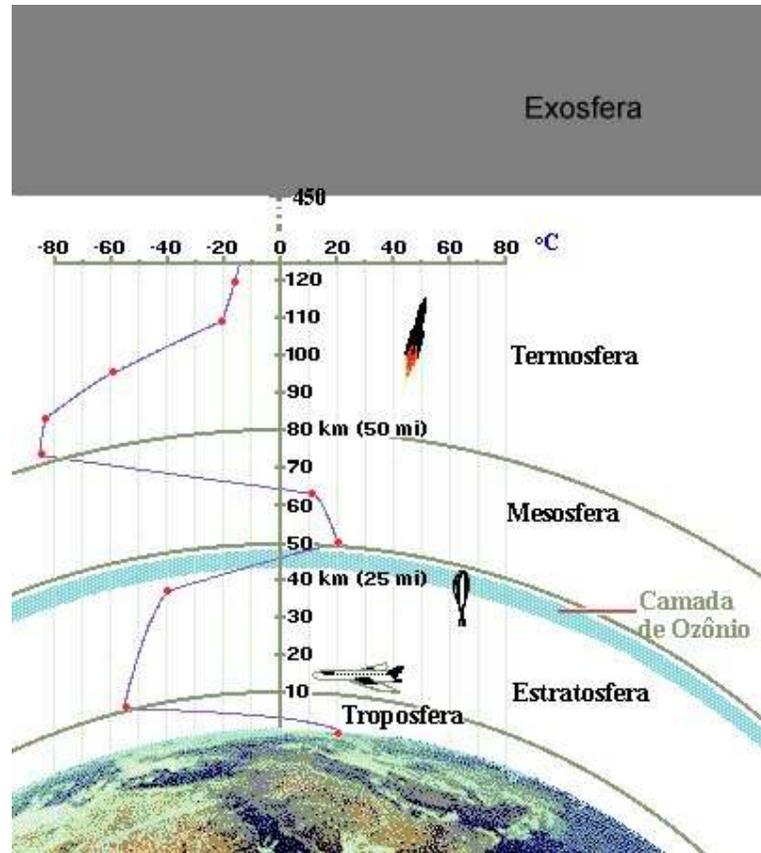


Figura 1.3 Camadas da superfície Terra

Fonte: <http://meteorologia.tripod.com/camadas.html>

Os produtos emitidos diretamente pelas fontes designam-se por poluentes primários enquanto que os que resultam da sua transformação se designam por poluentes secundários (GOMES, 2002).

Os COVs constituem uma importante classe de poluentes do ar uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos tanto por fontes fixas quanto por fontes móveis (SCHIRMER, 2007). Os solventes, que são uma das classes de COVs, entram majoritariamente no meio ambiente por meio de evaporações. Perdas também ocorrem durante a produção, processos, armazenamento e atividades de transporte resultando em elevada concentração no ar próximo das fontes onde são emitidos (CASARETT e DOULLS, 2008). De acordo com Król *et al.* (2010), dentre os compostos orgânicos contendo entre 2 e 9 carbonos em sua estrutura, o 3-butadieno e o 1,3,5-trimetilbenzeno são os que apresentam maiores potenciais de formação de ozônio. Em estudos realizados por Lung *et al.* (2007), as 22 principais espécies de COVs foram

analisadas para quantificar emissões destes compostos e suas relações com a formação de ozônio (Tabela 1.3).

Tabela 1.3 Espécies de COVs – características e reatividade

Espécie de COV	Reatividade ($10^{12} K_{OH}$) ($\text{cm}^{-3} \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Tempo de meia vida
Etano	0,27	2-3 meses
Propano	1,15	1-2 semanas
n-Butano	2,54	4-6 dias
<i>i</i> -Butano	2,34	5-7 dias
<i>n</i> -Pentano	3,94	5 dias
3-metil-pentano	5,7	2-3 dias
<i>i</i> -Pentano	3,90	5 dias
<i>n</i> -Hexano	5,61	-
<i>n</i> -Pentano	7,15	-
<i>n</i> -Octano	8,68	1,7 dias
Eteno	8,52	1-2 dias
Propeno	26,3	8,12 h
1,3-Butadieno	66,6	5 h
Etino	0,8	12-17 dias
Benzeno	1,23	9-13 dias
Tolueno	6,0	2-3 dias
<i>o</i> -Xileno	13,7	1 dia
<i>m/p</i> -Xileno	14,3-23,6	1-2 dias
Etil-benzeno	7,1	2 dias
1,3,5-Trimetil-benzeno	57,5	5 h
1,2,4-Trimetil-benzeno	32,5	10 h
1,2,3-Trimetil-benzeno	32,5	-

Fonte: Adaptado de Lung *et al.* (2007)

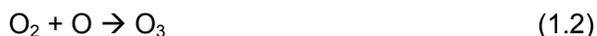
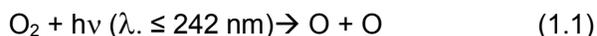
Cada espécie de COV possui um potencial diferente de formação de ozônio e sua contribuição na formação deste dependerá tanto do potencial de formação quanto da concentração da espécie na atmosfera. Compostos insaturados (com duplas ou triplas ligações) como alcenos, alcadienos, alcinos e aromáticos (benzeno di- e tri-substituído) são mais reativos e têm maior potencial de formação de ozônio em relação aos saturados, como os alcanos (com ligações simples). Deve-se atentar para o fato de que uma classe de COV ter maior concentração na atmosfera não significa que tenha um papel importante na formação do ozônio, pois neste aspecto a característica mais importante é a sua reatividade (ALVIM *et al.*, 2011).

Os poluentes gerados pelas diversas fontes de emissão não se mantêm apenas nas áreas circunvizinhas. Eles podem viajar longas distâncias poluindo até mesmo áreas remotas (GIODA e GIODA, 2006). Neste sentido, alguns COVs desempenham um papel de grande relevância na química atmosférica por resultarem da primeira foto-oxidação dos

hidrocarbonetos, por configurar a maior fonte de radicais livres e como precursores de aerossol orgânico em áreas urbanas (ANDRADE *et al.*, 2002). Os COVs emitidos pelas fábricas também levam à formação de ácidos orgânicos, que contribuem para a acidificação do ambiente e reduzem o pH da água da chuva (ANDREAE *et al.*, 1998; JACCOB e WOFYSY, 1988 *apud* PADHY e VARSHNEY, 2005). Além do papel oxidante na formação do ozônio e outros oxidantes fotoquímicos, as emissões de COVs causam o chamado *smog* fotoquímico (ASSUNÇÃO, 2003).

A poluição é um problema mundial. Estima-se que mais de 480 milhões de pessoas estejam expostas ao ozônio em níveis perigosos, (CASARETT e DOULLS, 2008).

Embora o ozônio desempenhe papel tóxico na troposfera é na estratosfera que desempenha um papel crítico de proteção. Cerca de 10 km acima da superfície da Terra a luz ultravioleta (UV) quebra diretamente o oxigênio molecular (O₂) em oxigênio atômico (O[•]) (equação 1.1), que então se combina com outras moléculas de oxigênio para formar o ozônio (equação 1.2) (CASARETT e DOULLS, 2008).



onde $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck, ν é a frequência e λ o comprimento de onda.

A frequência (ν) está relacionada com o comprimento de onda (λ) da luz pela equação 1.4:

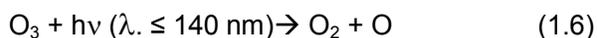
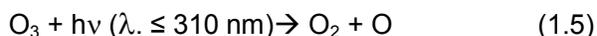
$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

$$\nu = 1/\lambda \quad (1.4)$$

Onde c é a velocidade da luz.

O ozônio também se dissocia de volta, mas muito mais lentamente. O resultado é uma acumulação da substância para centenas de ppm dentro de uma tira fina da estratosfera formando uma barreira eficaz "permanente" por absorção de UV de comprimento de onda curto no processo químico de foto-oxidação (CASARETT e DOULLS, 2008). O processo de formação do ozônio é um equilíbrio dinâmico com a destruição natural, por exemplo, devido a dissociação fotoquímica pela radiação ultravioleta (equação 1.5) e também por radiação infra-vermelha (equação 1.6), colisão com oxigênio atômico

(equação 1.7), reações com radical hidroxila (OH) (equação 1.8) e vários outros processos físicos e químicos (MUSTAFA, 1990):



A barreira da camada de ozônio nos últimos anos foi ameaçada por várias emissões antrópicas (gás cloro - Cl_2 - e certos clorofluorcarbonos - CFCs) que aumentam a degradação do ozônio (criando o buraco na camada de ozônio), mas restrições no uso destes produtos químicos degradantes parecem ter sido eficazes na reversão deste processo. A questão é diferente na troposfera, onde o acúmulo de ozônio não tem utilidade e representa uma ameaça para o trato respiratório, por exemplo, além dos danos aos pulmões, aumentando a incidência de tumores (CASARETT e DOULLS, 2008; MUSTAFÁ, 1990).

1.3.1 Transformações Químicas na Atmosfera

A atmosfera terrestre pode ser considerada um grande reator químico. Ao chegar na atmosfera os compostos provenientes da superfície terrestre começam imediatamente a sofrer transformações químicas gerando compostos diversos como NOx, ozônio, óxidos de enxofre (SOx) entre outros (ROCHA *et al.*, 2004).

Os óxidos de nitrogênio são encontrados na atmosfera em diferentes combinações: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), dióxido de azoto (NO_2), trióxido de nitrogênio (NO_3), trióxido de dinitrogênio (N_2O_3), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5). Dentre eles, somente o N_2O , NO e NO_2 são encontrados em quantidades significativas e apresentam papel relevante na química atmosférica (ROCHA *et al.*, 2004).

A maioria das reações que conhecemos se inicia quando moléculas dos reagentes se chocam formando novos produtos. Na atmosfera, um tipo de reação que ocorre com frequência, é a reação fotoquímica iniciada pela molécula que absorve um fóton de luz (ROCHA *et al.*, 2004).

Os óxidos de nitrogênio desempenham um papel fundamental na formação de novos compostos na atmosfera como o ozônio, aldeídos e compostos orgânicos nitrogenados (ROCHA *et al.*, 2004).

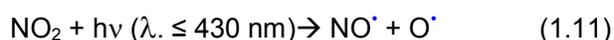
Pode-se considerar o ozônio como o principal produto da oxidação dos hidrocarbonetos (ALMEIDA, 2004 *apud* CAVALCANTI, 2010). De acordo com Rocha *et al.* (2004) um modelo simplificado da ação do NOx na atmosfera pode ser descrito com algumas reações gerais a saber:



Uma segunda via para a produção de NO₂ na atmosfera é a reação do NO com radicais peróxidos:



O NO₂ formado nessas etapas, na presença de luz solar, sofre reação oposta provocando a dissociação do NO₂ e regenerando o ozônio:



De acordo com Kerr (2006), as reações fotoquímicas estão relacionadas a questões importantes na atmosfera conforme mencionado anteriormente. O que comanda inicialmente este tipo de reação é a ativação quântica de uma molécula por um fóton com energia.

O ozônio formado pode sofrer foto-dissociação e, quando o oxigênio livre formado tem nível de ativação ¹D, também pode reagir com moléculas de água formando radical hidroxila conforme as equações 1.13 e 1.14 (KERR, 2006):



Cada molécula de ozônio foto-dissociada gera cerca de 0,2 radicais hidroxila (OH[•]). A partir dele, uma série de outras reações podem ocorrer na troposfera. Ele é a base da formação do ácido sulfúrico (H₂SO₄) e do ácido nítrico (HNO₃) que aumentam a acidez das chuvas (chuvas ácidas) e também participam da oxidação e remoção de diversos compostos orgânicos voláteis que compõem o assim chamado *smog* fotoquímico (KERR, 2006).

1.3.2 Oxidantes na Atmosfera

Compostos oxidantes são espécies químicas ávidas por elétrons, as quais, em uma reação, retiram elétrons da outra espécie reagente. Dizemos, então, que o composto que perdeu elétrons sofre uma oxidação. Uma possível indicação de que uma espécie foi oxidada é o aumento do número relativo de átomos de oxigênio em sua molécula. Os oxidantes são importantes para a química atmosférica por serem modificadores da sua composição química, interferindo na qualidade de ar ou no balanço térmico da atmosfera (ROCHA *et al.*, 2004).

Diversos oxidantes podem ser encontrados no ar ambiente: ozônio, H₂O₂ (peróxido de hidrogênio), ânion nitrato (NO₃⁻) e nitrato de peroxila (PAN). Dentre eles, o ozônio tem um destaque especial, pois é o responsável pelo início de todas as cadeias de oxidação primárias que ocorrem na atmosfera natural (ROCHA *et al.*, 2004).

Oxidação típica de compostos orgânicos (R designa o radical orgânico):



Quando R é CH₃CHO (acetaldeído), temos a formação do PAN.

A formação de ozônio e de outros oxidantes depende, de forma não-linear, de uma série de fatores como: distribuição espectral e intensidade da radiação solar, concentração dos precursores no ar ambiente, velocidade das reações químicas destes precursores, processos de mistura na atmosfera (SEINFEL, 1986 *apud* CAVALCANTI, 2010). O ciclo fotoquímico que leva a formação do ozônio e outros poluentes está representado na Figura 1.4.

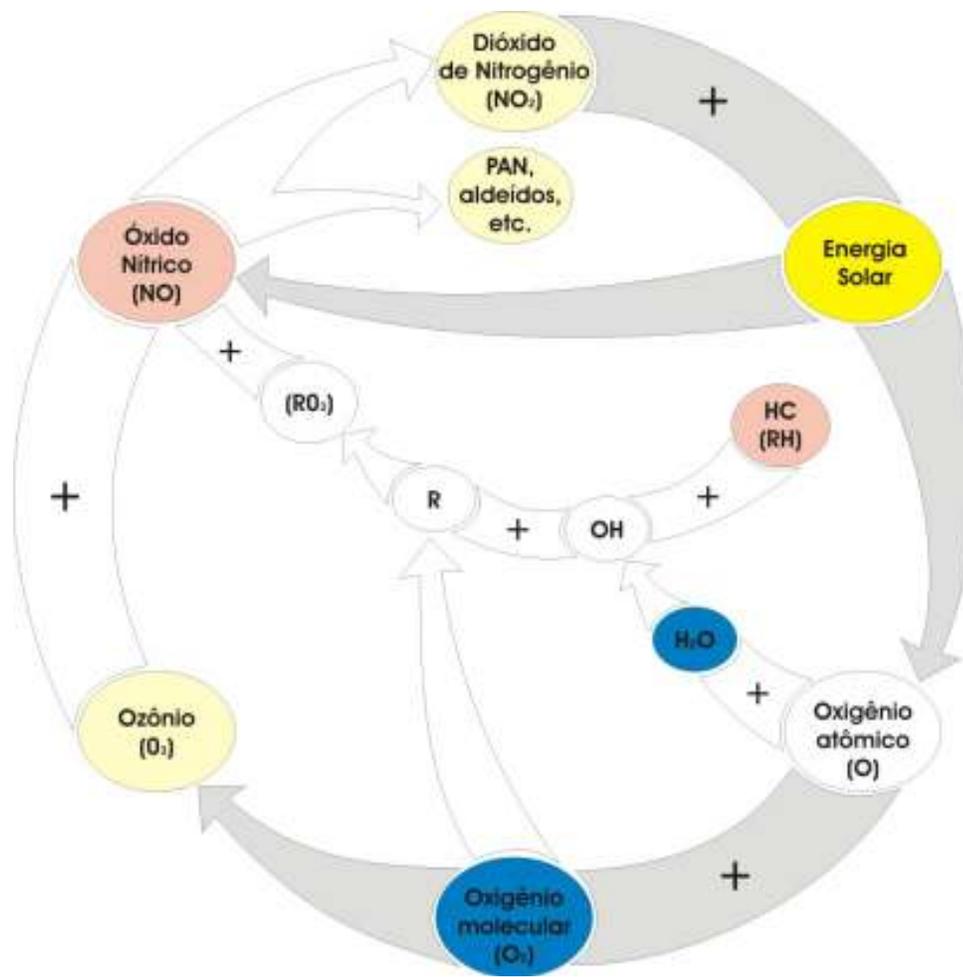


Figura 1.4 Esquemática do ciclo fotoquímico do ozônio

Fonte: Cavalcanti (2010)

1.3.3 A formação do ozônio no Smog Fotoquímico

Os compostos de nitrogênio e os oxidantes atmosféricos têm um papel essencial na formação do *smog* fotoquímico. Esse fenômeno ocorre, principalmente, em regiões de grande atividade industrial ou em grandes metrópoles com tráfego intenso de veículos. Neste fenômeno, a luz desempenha um papel fundamental na ativação das reações. O fenômeno ocorre com maior intensidade em dias de muito sol e pouco vento, quando a cidade fica envolvida em uma névoa chamada de *smog*. É como se uma forte neblina envolvesse uma determinada região durante o horário de maior insolação. Na ocasião, pessoas mais sensíveis sentem desconforto visual provocado pelos oxidantes, aldeídos e PAN. O período do ano mais crítico e favorável a este evento é o inverno, quando as condições meteorológicas são pouco favoráveis à dispersão dos poluentes atmosféricos: há

pouco vento, os dias são claros, pouca incidência de nuvens e grande insolação (ROCHA *et al.*, 2004).

A Figura 1.5 mostra, em gráfico, as composições dos principais compostos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico, ao longo de um dia sobre uma cidade:

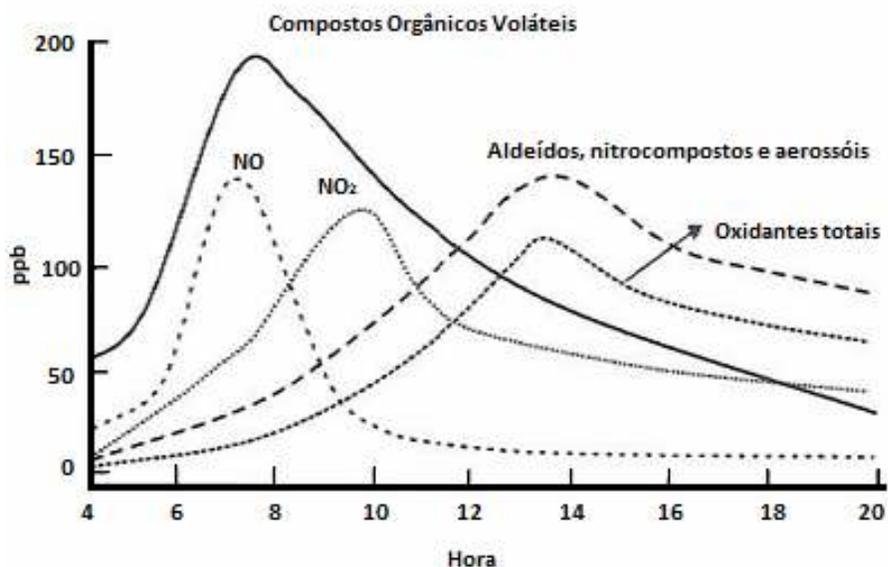


Figura 1.5 Variação da composição dos gases atmosféricos envolvidos no *smog* fotoquímico

Fonte: Rocha *et al.* (2004)

1.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E CONSIDERAÇÕES SOBRE A SAÚDE HUMANA

As pessoas são sujeitas à exposição de compostos orgânicos no meio ambiente por meio de inalação, ingestão e contato com a pele; atividades pessoais e ocupacionais são largamente responsáveis pela alta exposição aos COVs (CASSARET e DOULLS, 2008).

Reconhece-se que a toxicidade é um processo dinâmico, no qual o grau e a duração da lesão de um tecido-alvo são dependentes do efeito de processos toxicodinâmicos (mecanismos de interação entre substância tóxica e sítio alvo no organismo) e toxicocinéticos (processos que envolvem desde a disponibilidade química da substância tóxica até sua concentração no tecido alvo) incluindo a absorção, a deposição de tecido, o metabolismo, a interação com componentes celulares, a eliminação e a reparação do tecido (CASSARET e DOULLS, 2008).

Os efeitos à saúde causados pela exposição à poluição atmosférica dependem, diretamente, de fatores como a concentração dos poluentes, o tempo de exposição e a composição química (GOMES, 2002 *apud* GIODA e GIODA, 2006), pois muitos compostos

podem interagir entre si e causar efeitos tóxicos inesperados que não se poderia esperar dos componentes individuais (MØLHAVE, 2003). A presença de COVs em áreas urbanas pode causar efeitos adversos à saúde humana, como por exemplo, impactos negativos no sistema reprodutor ou efeitos que causam a má formação do feto antes do nascimento, mesmo em níveis de partes por bilhão (ppb) (LIU *et al.*, 2008). De acordo com a *Healthy Environments Consumers (HECS) apud* GIODA e GIODA (2006), determinados COVs são carcinogênicos, como o formaldeído e benzeno, e alguns são irritantes às vias respiratórias, como o grupo dos precursores de ozônio. De acordo com Cassaret e Doulls (2008), a *OSHA (Occupational Safety and Health Administration)* publicou em 2006 que uma estimativa de 10 milhões de pessoas são potencialmente expostas a solventes orgânicos no ambiente de trabalho.

Em altos níveis de exposição, muitos COVs são conhecidos por causar efeitos tóxicos, enquanto que os baixos níveis têm sido associados à inflamação das vias respiratórias e alterações na função imunológica celular, com riscos subsequentes para o desenvolvimento de alergias e asma (MØGELA *et al.*, 2011). De acordo com Adler *et al.* (1994) e Wang *et al.* (2008) *apud* MØGELA *et al.* (2011), a exposição humana a COVs pode ocorrer pela inalação de ar contaminado e conseqüentemente os pulmões representam o primeiro sítio para absorção dos agentes inalados.

Os COVs são irritantes aos olhos, nariz, pele e trato respiratório superior. Diversos deles são considerados carcinogênicos (benzeno e hidrocarbonetos poliaromáticos estão associados à leucemia) ou mutagênicos (como tolueno e xilenos) quando em exposição prolongada (SCHIRMER e RUDNIAK, 2009).

As exposições aos poluentes podem ocorrer de forma crônica ou aguda. A exposição é crônica quando ocorre repetidamente durante um longo período de tempo até vários anos e aguda quando ocorre num período de tempo curto, de algumas horas ou um dia, com concentrações elevadas de poluentes (GOMES, 2002).

Os resultados das investigações das propriedades e do comportamento dos COVs na atmosfera são bons motivos e mais do que suficientes para declarar os efeitos negativos que esta classe de substâncias apresenta à saúde humana. A extensão da ameaça da exposição a estes compostos é refletida pela lista de substâncias nocivas dada pelos especialistas da *EPA*. Esta lista contém mais de 80 COVs, dentre eles um grupo de substâncias carcinogênicas. De acordo com a Agência para Pesquisa do Câncer dos Estados Unidos, estes compostos englobam o benzeno, 1,3-butadieno e o formaldeído. Benzeno, etil-benzeno, tolueno, a mistura de *o*-,*m*- e *p*-xilenos e *n*-hexano também são listados no *Clean Air Act (CCA)* dos Estados Unidos. O benzeno é particularmente perigoso: tem-se estabelecido que longas exposições a esta substância em altas concentrações podem causar disfunções circulatórias, imunológicas e neurológicas. A

inalação deste composto causa risco de tumores no sangue; a exposição humana em níveis $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pode causar leucemia na proporção de 10 em 1.000.000 de casos (SCHIRMER e RUDNIAK, 2009).

Os principais determinantes da toxicidade de um composto orgânico são: o número de átomos de carbono presentes, se o composto é saturado ou se possui duplas ou triplas ligações entre os carbonos adjacentes, sua configuração (ou seja, comprimento da cadeia carbônica, ramificações da cadeia, cadeia aberta ou fechada) (CASARETT e DOULLS, 2008). A tabela 1.4 apresenta informações toxicológicas sobre algumas espécies de COVs:

Tabela 1.4 Informações toxicológicas dos COVs sobre a saúde humana

Espécie de COV	Informações Toxicológicas
Benzeno	Carcinogênico
Tolueno	Afeta cérebro, fala, visão e audição
1,3,5-trimetil-benzeno	Inibição enzimática, mudança no sangue, alteração da urina
Etilbenzeno	Irritante para olhos e trato respiratório; desmaio
<i>m,p</i> -xileno	Afeta o cérebro, causa dores de cabeça, irritação aos olhos, nariz e boca
<i>n</i> -decano	Irritação aos olhos, mucosas e trato respiratório superior
<i>o</i> -xileno	Perda auditiva

Fonte: Adaptado de Sousa (2002)

Quanto mais lipofílica é uma substância orgânica, maior efeito potencial de atuação no sistema nervoso central; amidas e amins tendem a agir como potenciais sensibilizadores; aldeídos são particularmente irritantes; hidrocarbonetos que são metabolizados tendem a ser mais citotóxicos/mutagênicos; e muitos compostos insaturados, de cadeia curta causam câncer em animais. O baixo peso molecular e a ausência de carga fazem com que os COVs passem livremente pelas membranas para áreas de alta para baixa concentração por difusão passiva (CASARETT e DOULLS, 2008).

Tal como acontece com outros produtos químicos, os efeitos adversos à saúde podem ocorrer a partir de exposição e depende de vários fatores: (1) a toxicidade, (2) via de exposição, (3) quantidade ou taxa de exposição, (4) duração da exposição, (5) como o

indivíduo se torna suscetível e (6) interações com outros produtos químicos (CASARETT e DOULLS, 2008).

O benzeno é um bom exemplo de COV no qual existe potencial de exposição no dia-a-dia em uma indústria química. Esta substância é comumente utilizada como um material de partida para a síntese de muitas outras substâncias químicas de interesse industrial e medicinal. Um grande número de pessoas em todo mundo está exposto ao benzeno, seja por motivos ocupacionais (nas indústrias de petróleo, borracha, tinta, calçados, solventes etc) ou por contaminação do meio ambiente; além disso, é sabido que o benzeno é causador de câncer em homens e animais (KHAN, 2000).

O benzeno é bem absorvido por inalação: a absorção sistêmica do benzeno pelos pulmões é maior nos primeiros minutos de exposição (70-80% da dose inalada) e diminui para aproximadamente 50% da dose inalada após uma hora; já a absorção dérmica da substância é baixa (CHILCOTT, 2007). As propriedades lipofílicas variáveis e volatilidade, combinadas com o tamanho molecular e ausência de carga, fazem com que a inalação seja a maior rota de exposição a solventes orgânicos como o benzeno, causando uma rápida absorção pelo pulmão, trato gastrointestinal e pele (CASARETT e DOULLS, 2008). A exposição crônica a baixas doses de benzeno é associada com anemia aplástica e leucemia. A anemia aplástica resulta do efeito de toxicidade sobre a medula óssea causando progressiva diminuição dos eritrócitos, trombócitos e cada tipo dos diferentes leucócitos. Efeitos agudos da exposição do benzeno incluem irritação da mucosa, inquietação, convulsões, excitação, depressão e, até mesmo, morte por falha respiratória. Embora a inalação seja a principal rota de exposição do benzeno devido à sua baixa pressão de vapor à temperatura ambiente, a exposição também pode ocorrer pela água contaminada (KHAN, 2007).

Concentrações atmosféricas superiores a 5 ppm de benzeno reduzem significativamente os níveis de hemoglobina; entretanto, até mesmo baixos níveis de exposição ao benzeno (< 5 ppm) podem resultar em supressão hematológica (KHAN, 2007); no entanto, estudos dirigidos por Collins *et al.* (1997) *apud* KHAN (2007) apontam um nível de exposição seguro ao benzeno, sem indicação de hematotoxicidade, na concentração de 0,55 ppm.

Como um veneno de efeito agudo, o benzeno produz efeitos narcóticos comparáveis aos causados pelo tolueno. A inalação humana de cerca de 20.000 ppm (2% no ar) foi demonstrada ser fatal entre 5 a 10 minutos em estudos publicados por Flury (1928) *apud* KHAN (2007).

Snyder *et al.* (1993) *apud* KHAN (2007) apontam que o benzeno e seus metabólitos não funcionam bem como mutagênicos, mas são altamente clastogênicos, produzindo aberrações cromossômicas. Um aumento de incidentes de aberrações cromossômicas foi

reportado em estudos realizados por Touth *et al.* (1970) *apud* KHAN (2007) em trabalhadores expostos em faixas de 25-150 ppm pelo período de 1 a 25 anos quando comparados a população em geral.

É essencial entender o metabolismo dos COVS para intervir em seu mecanismo de toxicidade (CASARETT e DOULLS, 2008). No entanto, a melhor alternativa é evitar a exposição em níveis considerados perigosos à saúde humana de qualquer espécie desta classe de substâncias.

O levantamento de informações sobre a poluição ambiental e implicações para a saúde humana causadas por emissões fugitivas de COVs permite concluir que, em função da grande diversidade de poluentes emitidos de forma imperceptível, que resultam, inclusive, em transformações diversas na atmosfera que são prejudiciais para meio ambiente e para a saúde humana, este tipo de poluição deve ser controlada e minimizada com vistas à proteção ambiental e ao bem estar humano.

CAPÍTULO 2: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR E LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

O preço do progresso humano levou a um número de catástrofes ambientais que demonstraram o profundo impacto negativo que a tal prosperidade imprudente pode causar no meio ambiente. Estas imagens da prosperidade moderna gradualmente foram dando origem ao clamor público por ações governamentais para proteger a qualidade ambiental, fauna e saúde pública (CASARETT e DOULLS, 2008). Com vistas à proteção ambiental, foram criados padrões de qualidade ambiental nas diferentes esferas: ar, água, e solo.

Padrão de qualidade do ar é um nível de referência estabelecido legalmente por meio de um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que assegure a saúde e o bem estar das pessoas (PIRES, 2005). Os agentes causadores das alterações do padrão de qualidade do ar, poluição, são diversos. A emissão de substâncias químicas é proveniente de fontes estacionárias como as de refinarias de petróleo e fábricas de papel e de produtos químicos etc e fontes móveis, veículos motorizados; estas fontes figuram os principais agentes de poluentes atmosféricos (LISBOA, 2007).

Emissões fugitivas tornaram-se um tema frequente na indústria química. Os padrões de qualidade do ar, cada vez mais restritivos, fizeram com que esforços por parte da indústria e entidades a elas relacionadas fossem direcionados ao monitoramento e controle das emissões fugitivas de COVs (MATTOS, 2000).

No Brasil, a legislação sobre emissões fugitivas de COVs ainda é escassa. A legislação vigente está direcionada apenas para o monitoramento da qualidade do ar, não existindo, por exemplo, legislação em nível federal para tratar do assunto. Nas regiões onde existem regulamentações específicas, além dos benefícios ambientais, o cumprimento do disposto em legislação evita sanções punitivas pelo não-cumprimento de normas regulamentares. Até mesmo a legislação nacional para monitoramento da qualidade do ar pode ser considerada deficiente, ainda atrasada; o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por exemplo, apenas cita o conceito de emissão fugitiva em sua resolução 382 de 26 de dezembro de 2006, que estabelece limites máximos de poluentes atmosféricos para fontes fixas estacionárias; vale ressaltar que esta resolução, inclusive, não estabelece limites para emissão de COVs.

Os Estados Unidos estão aprimorando as exigências em termos de Emissões Fugitivas em regiões como, por exemplo, a Costa do Golfo; a União Européia emitiu uma diretiva para reduzir as emissões fugitivas (ADKINS e EHLERS, 2009); em 20 de dezembro de 1994, o Parlamento Europeu e do Conselho aprovou a Diretiva CE 94/63/CEE relativa ao controle de emissões de COVs resultantes do armazenamento de gasolina e sua distribuição dos terminais para as estações de serviço.

Com relação às emissões fugitivas, a tendência é clara em direção a padrões mais restritivos e de maior segurança; elas estarão na frente de ações regulamentadoras para impor o próximo conjunto de normas de emissões, especialmente porque estes padrões envolvem COVs altamente reativos (ADKINS e EHLERS, 2009).

Embora as emissões fugitivas fossem conhecidas pelas agências reguladoras, nenhum padrão de controle foi desenvolvido até a década de 80. A *EPA* foi a primeira a desenvolver uma série de padrões de emissão nacional para poluentes perigosos do ar, os quais estabeleceram padrões para as indústrias, entre eles o *Leak Detection and Repair* (LDAR). A aplicação da legislação nos Estados Unidos sobre emissões de COVs, juntamente com as diretivas da União Européia, promoveram um estímulo para o trabalho de redução das emissões fugitivas (ONATE, 2007).

Em casos particulares, emissões fugitivas podem ser suficientes para causar violações nos padrões de qualidade do ar até mesmo após a implementação do controle das fontes (MUAIBID e AL-AYADHI, s.d); no entanto, uma vez que os esforços atuais do mundo para regular a poluição do ar competiram com as economias industriais, o resultado é que eles evoluíram lentamente (CASARETT e DOULLS, 2008).

2.1 PADRÕES DE REGULAMENTAÇÃO INTERNACIONAL

2.1.1 União Européia

O monitoramento de emissões fugitivas de COVs bem como a emissão de relatórios técnicos deste tipo de atividade para as autoridades competentes ainda não são práticas comuns em todos os estados membros da União Europeia. Requisitos com relação a este tipo de emissão estão ausentes nas licenças ou são prescritos de forma bastante vaga (*IMPEL*, 2000) embora o grande emprego de solventes em alguns processos de fabricação nos mais diversos ramos (siderurgia, calçados, polímeros, cosméticos etc) , inevitavelmente, causem exposição do trabalhador a vapores de solventes, mesmo que em quantidades ínfimas devido à sua volatilidade. De acordo com o *Good Practice Guide 71 (GG71)* as indústrias do Reino Unido, por exemplo, utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos, que são uma importante fonte de emissão de COVs na região.

Estabelecer uma política ambiental de fontes industriais geralmente começa com um regulamento das fontes pontuais de grande dimensão. A redução significativa das emissões de COVs na Europa é o objetivo de vários protocolos e planos políticos; no entanto, as opiniões diferem sobre o nível de emissão de COVs que deva ser considerado relevante. Para COVs sem efeitos tóxicos específicos, por exemplo, no Reino Unido, o menor nível

reportável para autoridades é de 1 tonelada por unidade de produto enquanto na Holanda esse valor é de 100 toneladas por unidade de produto. (IMPEL, 2000).

Em termos de emissões industriais de solventes, de uma forma geral, no Reino Unido, informa o *Good Practice Guide* 429 (GG429), deve-se cumprir com as diretrizes CE de Emissões de Solventes de 1999 e, portanto, existem normas rígidas que regem a utilização de solventes orgânicos.

As diretrizes do EPA são amplamente utilizadas em estados membros da União Europeia e os métodos que são desenvolvidos dentro de um Estado-Membro são frequentemente baseados nas diretrizes EPA (IMPEL, 2000).

2.1.1.1 Diretiva 94/63/CEE do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 de dezembro de 1994 relativa ao controle das emissões de COVs resultante do armazenamento de gasolina e da sua distribuição dos terminais para as estações de serviço

Em função da importância da prevenção da redução da poluição atmosférica, tendo em vista a necessidade de ações com vistas à proteção ambiental e a considerável emissão de COVs provenientes de sistemas de armazenamento e distribuição das gasolinas, a União Europeia adotou em 1994 a Diretiva 94/63/CEE que trata do controle de emissões de COVs resultante do armazenamento de gasolina e da sua distribuição dos terminais para as estações de serviço

A presente diretiva se aplica às operações, instalações, veículos e embarcações utilizados para o armazenamento, carga e transporte de gasolinas de um terminal para outro ou de um terminal para uma estação de serviço.

Para fins de definição é adotado, na diretiva, o conceito de “vapores”, que consiste em qualquer composto gasoso que evapore das gasolinas. Uma analogia ao conceito de emissões fugitivas pode ser feito com o conceito de vapores uma vez que ambos, neste cenário, representam perdas indesejadas em um processo.

Conforme disposto em seu Art. 3º, *Instalações de Armazenamento em Terminais*, tem-se por objetivo a redução das perdas anuais de gasolina na carga de uma instalação de armazenamento de um terminal durante o seu armazenamento a um valor de referência de 0,01 % em massa (m/m %) da maior quantidade de gasolina que pode ser carregada em um ano (caudal de carga). O disposto no Art. 3º é aplicável (e já em vigor), a saber:

- a) a partir da data indicada no Art. 10º (31 de dezembro de 1995) no caso das instalações novas;
- b) três anos após a data indicada no Art. 10º, no caso das instalações existentes, se o caudal de carga de um terminal exceder 50.000 toneladas/ano;

- c) seis anos após a data indicada no Art. 10º, no caso das instalações existentes, se o caudal de carga de um terminal exceder 25.000 toneladas/ano;
- d) nove anos após a data indicada no Art. 10º, no caso de qualquer outra instalação de armazenamento existente em terminais.

Em seu Art. 4º, *Carga e Descarga de Reservatórios Móveis nos Terminais*, tem-se por objetivo reduzir as perdas anuais de gasolinas nas cargas e descargas de reservatórios móveis nos terminais a um valor de referência de 0,005 m/m% da maior quantidade de gasolina que pode ser carregada em um reservatório móvel. O disposto no Art. 4º é aplicável (e já em vigor), a saber:

- a) a partir da data indicada no Art. 10º, no caso dos novos terminais de carga de caminhões-cisterna, vagões-cisterna e/ou embarcações;
- b) três anos após a data indicada no Art. 10º, no caso dos terminais de carga de caminhões-cisterna, vagões-cisterna e/ou embarcações existentes, se o caudal exceder 150.000 toneladas/ano;
- c) seis anos após a data indicada no Art. 10º, no caso dos terminais de carga de caminhões-cisterna e vagões-cisterna existentes, se o caudal exceder 25.000 toneladas/ano;
- d) nove anos após a data indicada no Art. 10º, no caso de qualquer outra instalação existente em terminais de carga de caminhões-cisterna e de vagões-cisterna.

O disposto no Art. 4º não é aplicável nos seguintes casos:

- a) aos terminais existentes de caudal inferior a 10.000 toneladas/ano e,
- b) aos terminais novos de caudal inferior a 5.000 toneladas/ano se estiverem situados em pequenas ilhas de remota localização.

Em seu Art. 6º, *Carga das Instalações de Armazenamento das Estações de Serviço*, tem-se por objetivo reduzir as perdas anuais de gasolinas na carga das instalações de armazenamento das estações de serviço a um valor de referência de 0,01 m/m% do respectivo caudal. O disposto no Art. 6º é aplicável (e já em vigor), a saber:

- a) a partir da data indicada no Art. 10º, no caso dos caminhões-cisterna, vagões-cisterna e embarcações novas;
- b) três anos após a data indicada no Art. 10º, no caso dos vagões-cisterna e outras embarcações existentes que forem carregadas num terminal;
- c) no caso dos caminhões-cisterna existentes quando a parte traseira estiver adaptada para carga pelo fundo.

O disposto no Art. 6º não é aplicável às estações de serviço cujo caudal anual seja inferior a 100 m³/ano.

2.1.1.2 Diretiva 1999/13/CE do Conselho de 11 de Março de 1999 relativa à limitação das emissões de COVs resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações

Considerando que, em virtude das características dos solventes orgânicos, a sua utilização em determinadas atividades e instalações origina emissões para a atmosfera de compostos orgânicos potencialmente nocivos para a saúde pública e/ou contribui para a formação de oxidantes fotoquímicos na camada-limite da troposfera, a legislação europeia, em seu documento *European Directive 1999/13/CEE*, objetiva reduzir efeitos diretos e indiretos das emissões de COVs para o ambiente, principalmente para a atmosfera, bem como os riscos potenciais para a saúde humana, por meio de medidas e procedimentos aplicáveis às atividades a seguir: revestimentos e adesivos, revestimento de bobinas, limpeza a seco, produção de calçado, produção de vernizes, tintas de impressão, produção de fármacos, processamento de borracha, limpeza de superfícies, extração de óleos vegetais e gorduras animais e refino de óleos vegetais, pintura de veículos, revestimento de fios metálicos para bobinas.

Para fins de definição é adotado nesta diretiva o conceito de “emissões evasivas”: quaisquer emissões para a atmosfera, solo e a água de COVs por meio de aberturas e afins. Para o objetivo deste trabalho atentou-se para os valores limites de emissões de COVs para as atividades a seguir:

- Revestimento de bobinas: todas as atividades de revestimento de condutores metálicos para utilização em bobinas de transformadores e motores etc;
- revestimentos adesivos: qualquer atividade pela qual se aplique um adesivo a uma superfície com exceção das atividades de revestimento e laminação com adesivos associadas às atividades de impressão;
- produção de revestimentos, vernizes, tintas de impressão e adesivos: produtos acabados, bem como produtos intermediários mediante a mistura de pigmentos, resinas e materiais adesivos com solventes orgânicos ou outros veículos, incluindo as atividades de dispersão ou pré-dispersão, ajustamentos de viscosidade e tonalidade, bem como a colocação dos produtos acabados na respectiva embalagem;
- processamento de borracha: todas as atividades de mistura, trituração, dosagem, calandragem, extrusão e vulcanização de borracha natural e sintética ou quaisquer

operações tendo por objetivo a conversão da borracha natural ou sintética em produtos acabados;

- produção de fármacos: síntese química, fermentação, extração, formulação e acabamento de produtos farmacêuticos além de produtos intermediários.

As Tabelas 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5 abaixo apresentam os valores limites para emissões fugitivas de COVs para as diversas atividades:

Tabela 2.1 Valores limites para emissão de COVs - Revestimento de bobinas

Atividade (consumo de solvente em tonelada/ano)	Valor-limite de emissão de gases residuais (mg C/Nm ³)	Valor de emissão evasiva (% do consumo de solvente)
Revestimento de bobinas - instalações novas (>25)	50 ²	5
Revestimento de bobinas - instalações já existentes (>25)	50 ²	5

² No caso de instalações que utilizem técnicas que permitem o uso de solventes reciclados, o limite de emissão é de 150 mg C/Nm³.

Fonte: Adaptado do Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1999)

Tabela 2.2 Valores limites para emissão de COVs - Revestimento adesivos

Atividade (consumo de solvente em tonelada/ano)	Valor-limite de emissão de gases residuais (mg C/Nm ³)	Valor de emissão evasiva (% do consumo de solvente)
Revestimento adesivos - instalações novas (5-15)	50 ²	25
Revestimento adesivos - instalações novas (> 15)	50 ²	50

² No caso de instalações que utilizem técnicas que permitem o uso de solventes reciclados, o limite de emissão é de 150 mg C/Nm³.

Fonte: Adaptado do Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1999)

Tabela 2.3 Valores limites para emissão de COVs - Produção de revestimentos, vernizes, tintas de impressão e adesivos

Atividade (consumo de solvente em tonelada/ano)	Valor-limite de emissão de gases residuais (mg C/Nm ³)	Valor de emissão evasiva (% do consumo de solvente)
Produção de revestimentos, vernizes, tintas de impressão e adesivos (100 - 1.000)	150	5
Produção de revestimentos, vernizes, tintas de impressão e adesivos (> 1.000)	150	3

Fonte: Adaptado do Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1999)

Tabela 2.4 Valores limites para emissão de COVs - Processamento de borracha

Atividade (consumo de solvente em tonelada/ano)	Valor-limite de emissão de gases residuais (mg C/Nm ³)	Valor de emissão evasiva (% do consumo de solvente)
Produção de revestimentos, vernizes, tintas de impressão e adesivos (>15)	25 ²	25

² No caso de instalações que utilizem técnicas que permitem o uso de solventes reciclados, o limite de emissão é de 150 mg C/Nm³.

Fonte: Adaptado do Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1999)

Tabela 2.5 Valores limites para emissão de COVs – Produção de Fármacos

Atividade (consumo de solvente em tonelada/ano)	Valor-limite de emissão de gases residuais (mg C/Nm ³)	Valor de emissão evasiva (% do consumo de solvente)
Produção de Fármacos - instalações novas (>50)	20 ²	5
Produção de Fármacos - instalações já existentes (>50)	20 ²	15

² No caso de instalações que utilizem técnicas que permitem o uso de solventes reciclados, o limite de emissão é de 150 mg C/Nm³.

Fonte: Adaptado do Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1999)

2.1.1.3 Difuse VOC Emissions – European Organisation of Inspectorate for the Environment (IMPEL)

Embora este não seja um documento que estabeleça limites legais para o monitoramento de COV, vale destacar a iniciativa do *IMPEL* em um projeto no ano de 2000 para emissões fugitivas, *Difuse VOC Emissions*. A intenção foi fornecer orientações visando às melhorias para aplicação da regulamentação destas emissões, tanto para o licenciamento e fiscalização de unidades industriais, além de prover informações a respeito das técnicas de monitoramento de emissões fugitivas da metodologia *EPA*. Excluem-se, neste contexto, as emissões resultantes da utilização de solventes, que são regulamentadas pela Diretiva 1999/13/CE bem como as emissões regulamentadas pela Diretiva 94/63/CE

2.1.1.4 Países Membros da União Européia

2.1.1.4.1 Bélgica

Uma variedade de métodos de estimativa de emissão é utilizada neste país uma vez que não existe um método oficial (nacional) descrito. Entre os métodos mais comumente utilizados está o da *EPA*; no entanto, o monitoramento sistemático e regular de emissões fugitivas ainda não é uma prática comum no setor industrial. Não existem diretrizes gerais sobre os requisitos de emissões fugitivas, estando estes requisitos discriminados apenas nas licenças ambientais, como por exemplo, vedações duplas e recuperação e tratamento de vapores (*IMPEL*, 2000).

2.1.1.4.2 Dinamarca

Não existem diretrizes gerais sobre os requisitos de emissões fugitivas na Dinamarca. Requisitos estão especificados nas licenças ambientais individuais. As licenças ambientais para atividades de destilação de alcatrão e naftaleno são exemplos de exigências relacionadas às emissões fugitivas de COV na Dinamarca. Os requisitos foram estipulados tendo como base diretrizes alemãs (*VDI-guidelines e TALuft*). Neste país decidiu-se reduzir os níveis de emissões fugitivas em função dos odores destas operações industriais. O transporte interno de matéria-prima, produtos intermediários e produtos finais teve que ser convertido em tubos fechados para tanques equipados com ventilação e sistemas de recuperação de vapores (*IMPEL, 2000*).

De acordo com o IMPEL, os requisitos também incluem:

- Valores-limite de emissão para as emissões fugitivas de hidrocarbonetos e sulfeto de hidrogênio expressos em fluxo de massa por hora;
- valores-limite para perdas ocorridas em tanques expressos em fluxo de massa por hora;
- os valores-limite para a concentração de odor, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, tolueno e xileno.

2.1.1.4.3 Alemanha

Neste país existem diretrizes que fornecem um conjunto de requisitos, tanto para estimativa de emissões quanto para utilização de equipamentos de monitoramento. Os requisitos relacionados com as emissões fugitivas são dados em orientações técnicas (*VDI-Richtlinien*) tanto para estimativa das emissões quanto para utilização dos equipamentos (*IMPEL, 2000*):

Estimativa de emissões:

- Instalações de tanques em fazendas (*VDI 3479, 1985*);
- Emissões atmosféricas de aterros industriais (*VDI 3790, 1997/1999*);
- Medições de emissões difusas (*VDI-4285*);
- Métodos óticos para emissões difusas (*VDI-4211/4210*);
- Controle de emissões em refinarias de óleo mineral (*VDI-2440*).

Equipamentos:

- *TA-Luft* (1986):
- *VDI 3479/3790/2440*

Os requisitos *TA-Luft* são legalmente vinculados ao monitoramento enquanto que as diretrizes *VDI* podem ser adotadas em requisitos de licenciamento. Os principais requisitos de emissões fugitivas de substâncias orgânicas são estabelecidos no *TA-Luft Nr. 3.1.8*.

2.1.1.4.4 Holanda

Métodos de cálculo das emissões são prescritos em sucessivas publicações. A primeira publicação foi em 1983. A metodologia foi atualizada no início da década de 90 com a inclusão do método *EPA*, que foi formalmente adotado no *KWS programme 2000* em 1986. O programa trata de um acordo firmado entre autoridades e empresas com vistas à redução de 50% das emissões de COVs até o ano de 2000 (comparado ao ano de 1980). O foco deste acordo foi a implementação de medidas técnicas, que foram definidas por setor. Após início do programa foi desenvolvida uma abordagem mais integrada para os grupos alvo (*IMPEL*, 2000)

2.1.1.4.5 Suécia

Não existem diretrizes gerais sobre os requisitos de emissões fugitivas na Suécia. Os requisitos estão especificados nas licenças ambientais. São exemplos de exigências legais em licenças ambientais:

- monitoramento de emissões por sensoriamento remoto;
- detecção de vazamento e programa de reparo em refinarias com periodicidade mínima de duas vezes ao ano. As emissões fugitivas, neste caso, são divididas em três grupos dependendo de sua magnitude: vazamentos em nível alto (> 900 ppm), vazamentos médios (500-900 ppm) e vazamentos em nível baixo (100-500 ppm); e
- válvulas com anel de vedação extra.

2.1.2 Estados Unidos

Durante a década de 90 as preocupações com o meio ambiente levaram ao aumento das atenções para as emissões fugitivas, eventualmente, levando ao controle direto dessas emissões pela legislação americana. A regulamentação dos Estados Unidos exige uma rotina de monitoramento de emissões fugitivas e que as indústrias tomem ações no sentido de eliminar os níveis de emissão acima dos limites estabelecidos.

A necessidade de um melhor controle deste tipo de emissão foi reconhecida entre os anos de 1987 e 1989 pela Indústria Química Americana, *EPA*, autoridades e demais agentes ambientais. Eles reuniram dados a partir de 40 unidades industriais distintas, onde mais de 92.000 equipamentos foram monitorados para detecção de vazamentos (*CCME*, 1993).

Nos Estados Unidos foi criada a Lei Federal *Clean Air Act Amendments (CAA)* de 1990 para controlar a poluição atmosférica em nível nacional. Na ocasião da publicação do *CAA* de 1990 pela *EPA*, foram listados 189 poluentes perigosos do ar dos quais 149 eram compostos orgânicos e a partir de então normas federais e estaduais para redução de emissões fugitivas. Estas normas exigem que os equipamentos sejam inspecionados periodicamente e, em caso de detecção de vazamentos, o equipamento é identificado como uma fonte de emissão, sendo necessária a manutenção. Este tipo de programa de monitoramento e controle de emissões fugitivas é conhecido com *LDAR* (*MATTOS*, 2000).

O *LDAR* é obrigatório para a indústria de processo. Ele consiste em verificar os componentes para fugas e de reparar os componentes identificados com vazamento. O controle da fuga é realizada usando o método de referência *EPA 21* e tem de ser executado trimestral, semestral ou anualmente.

De acordo com agência ambiental americana, ambos os âmbitos, Federal e Estadual, dispõem de normas para a regulamentação do vazamento de *COVs* em equipamentos. A *EPA* prescreve programas de detecção de vazamentos e reparos, incluindo a identificação de componentes com vazamento, comparando os níveis de vazamento com padrões de conformidade legal (*DRAGO*, 2010b).

Deve-se notar que, enquanto as regulamentações federais podem exigir desempenho de vedação com um vazamento máximo de 10.000 ppm, a maioria dos estados exige 500 ppm ou inferior. Alguns padrões de gestão da qualidade do ar podem exigir níveis tão baixos quanto 250 ppm (*DRAGO*, 2010a).

Regulamentações que podem ser aplicadas as emissões fugitivas de *COVs* no estado do Texas, por exemplo, são mostradas na tabela 2.6. As legislações do Texas são importantes uma vez que elas são as mais avançadas. O estado do Texas possui legislações em nível federal e estadual para as Indústrias de Produção de Produtos

Químicos, Refinarias de Petróleo e unidades *offshore* de processamento de gás natural (CCME, 1993).

Tabela 2.6 Regulamentações do Texas aplicadas a emissões de COVs

Indústria	Federal	Estadual	Município
Indústria de Produção de Produtos Químicos	NSPS VV - New Source Performance Standards	TACB Permit Texas Air Control Board	Harris
	NESHAPS F - National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants		
	NESHAPS J - National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants		
	MACT - Maximum Achievable Control Technology		
Refinarias de Petróleo	NSPS GGG – New Source Performance Standards	TACB Permit Texas Air Control Board	11
	NESHAPS J - National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants		
	MACT - Maximum Achievable Control Technology		
Unidades <i>offshore</i> de processamento de gás natural	NSPS KKK - New Source Performance Standards	TACB Permit Texas Air Control Board	Harris

Fonte: CCME (1993)

2.1.2.1 LDAR (*Leak Detection And Repair*)

A *EPA* publicou um conjunto de documentos sobre emissões fugitivas de COVs. No entanto, considera-se o *LDAR* como a regulamentação mais importante para emissões fugitivas. Este programa consiste na verificação de fugas e reparos dos componentes identificados com vazamento. O programa para monitoramento e detecção das emissões fugitivas é feito com base no Método *EPA 21* e tem que ser executado trimestral, semestral ou anualmente. As emissões de tanques de armazenamento que contêm produtos voláteis, por exemplo, devem ser controladas com um sistema de recuperação de vapores (com eficiência de redução de emissões de 95%) ou encaminhadas para um *flare* ou sistema de gás combustível. Devem ser controlados também tanques de armazenamento de produtos voláteis. Para os sistemas de carga e descarga são adotados os seguintes controles: sistema de ventilação fechada com dispositivo de controle e eficiência de remoção de 98% das emissões ou 20 ppmv da concentração de saída ou direcionamento dos vapores para um *flare* ou sistema de gás combustível. O *LDAR* destina-se ao uso por entidades reguladoras para identificação de problemas encontrados nos monitoramentos com foco nos requisitos do Método *EPA 21* e descreve as práticas que podem ser utilizadas para aumentar a eficácia dos programas de detecção e reparo de vazamentos (*EPA*, 2007)

Em geral, a *EPA* encontrou uma série de não-conformidades em relação à detecção e reparo de vazamentos na indústria, mais especificamente em relação aos requisitos do Método *EPA 21*. Em 1999 foi estimada que, como resultado deste descaso, cerca de 40.000 toneladas de COVs eram emitidas anualmente apenas por válvulas em petroquímicas (*EPA*, 2007).

As exigências estaduais ou locais podem ser mais rigorosas do que alguns elementos do programa *LDAR*, como, por exemplo, a definição de vazamento; por isso, antes de se estabelecer um programa de monitoramento é necessário que todos os requisitos sejam revistos para que se garanta a conformidade com os requisitos mais rigorosos (*EPA*, 2007).

Programas de *LDAR* são exigidos por muitas regulamentações:

- Padrões de Desempenho de Novas Fontes, do inglês, *New Source Performance Standards (NSPS)*;
- Normas Nacionais de Emissões para Poluentes Perigosos do Ar, do inglês, *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP)*;
- Planos Estaduais de Implementação, do inglês, *State Implementation Plans (SIPs)*;
- Atos de Conservação e Recuperação de Recursos, do inglês, *Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)*

Existem 25 normas federais que exigem a implementação de um programa de LDAR formal utilizando o Método EPA 21. A Tabela 2.7 apresenta as 25 regulamentações federais que exigem e implementação de um programa de LDAR utilizando o Método EPA 21, a Tabela 2.8 apresenta as 28 regulamentações que exigem utilização do Método EPA 21 mas que, no entanto, não exigem programas de LDAR.

Tabela 2.7 Regulamentações Federais que requerem um programa de LDAR utilizando o Método EPA 21

Parte	Sub-parte	Regulamentação
60	VV	<i>SOCMI VOC Equipment Leaks NSPS</i>
60	DDD	<i>Volatile Organic Compound (VOC) Emissions from the Polymer Manufacturing Industry</i>
60	GGG	<i>Petroleum Refinery VOC Equipment Leaks NSPS</i>
60	KKK	<i>Onshore Natural Gas Processing Plant VOC Equipment Leaks NSPS</i>
61	J	<i>National Emission Standard for Equipment Leaks (Fugitive Emission Sources) of Benzene</i>
61	V	<i>Equipment Leaks NESHAP</i>
63	H	<i>Organic HAP Equipment Leak NESHAP (HON)</i>
63	I	<i>Organic HAP Equipment Leak NESHAP for Certain Processes</i>
63	J	<i>Polyvinyl Chloride and Copolymers Production NESHAP</i>
63	R	<i>Gasoline Distribution Facilities (Bulk Gasoline Terminals and Pipeline Breakout Stations)</i>
63	CC	<i>Hazardous Air Pollutants from Petroleum Refineries</i>
63	DD	<i>Hazardous Air Pollutants from Off-Site Waste and Recovery Operations</i>
63	SS	<i>Closed Vent Systems, Control Devices, Recovery Devices and Routing to a Fuel Gas System or a Process</i>
63	TT	<i>Equipment Leaks – Control Level 1</i>
63	UU	<i>Equipment Leaks – Control Level 2</i>
63	YY	<i>Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Generic Maximum Achievable Control Technology Standards</i>
63	GGG	<i>Pharmaceuticals Production</i>
63	III	<i>Hazardous Air Pollutants from Flexible Polyurethane Foam Production</i>
63	MMM	<i>Hazardous Air Pollutants for Pesticide Active Ingredient Production</i>
63	FFFF	<i>Hazardous Air Pollutants: Miscellaneous Organic Chemical Manufacturing</i>
63	GGGGG	<i>Hazardous Air Pollutants: Site Remediation</i>
63	HHHHH	<i>Hazardous Air Pollutants: Miscellaneous Coating Manufacturing</i>
65	F	<i>Consolidated Federal Air Rule – Equipment Leaks</i>
264	BB	<i>Equipment Leaks for Hazardous Waste TSDFs</i>
265	BB	<i>Equipment Leaks for Interim Status Hazardous Waste TSDFs</i>

Fonte: EPA (2007)

Tabela 2.8 Regulamentações Federais que requerem utilização do Método EPA 21 sem a implementação de um programa LDAR

Parte	Sub-parte	Regulation Title
60	XX	<i>Bulk Gasoline Terminals</i>
60	QQQ	<i>VOC Emissions from Petroleum Refinery Wastewater Systems</i>
60	WWW	<i>Municipal Solid Waste Landfills</i>
61	F	<i>Vinyl Chloride</i>
61	L	<i>Benzene from Coke By-Products</i>
61	BB	<i>Benzene Transfer</i>
61	FF	<i>Benzene Waste Operations</i>
63	G	<i>Organic Hazardous Air Pollutants from SOCMIs for Process Vents, Storage Vessels, Transfer Operations, and Wastewater</i>
63	M	<i>Perchloroethylene Standards for Dry Cleaning</i>
63	S	<i>Hazardous Air Pollutants from the Pulp and Paper Industry</i>
63	Y	<i>Marine Unloading Operations</i>
63	EE	<i>Magnetic Tape Manufacturing Operations</i>
63	GG	<i>Aerospace Manufacturing and Rework Facilities</i>
63	HH	<i>Hazardous Air Pollutants from Oil and Gas Production Facilities</i>
63	OO	<i>Tanks – Level 1</i>
63	PP	<i>Containers</i>
63	QQ	<i>Surface Impoundments</i>
63	VV	<i>Oil/Water, Organic/Water Separators</i>
63	HHH	<i>Hazardous Air Pollutants from Natural Gas Transmission and Storage</i>
63	JJJ	<i>Hazardous Air Pollutant Emissions: Group IV Polymers and Resins</i>
63	VVV	<i>Hazardous Air Pollutants: Publicly Owned Treatment Works</i>
65	G	<i>CFAR – Closed Vent Systems</i>
264	AA	<i>Owners and Operators of Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities - Process Vents</i>
264	CC	<i>Owners and Operators of Hazardous Waste Treatment, Storage and Disposal Facilities - Tanks, Surface Impoundments, Containers</i>
265	AA	<i>Interim Standards for Owners and Operators of Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities – Process Vents</i>
265	CC	<i>Interim Standards for Owners and Operators of Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities - Tanks, Surface Impoundments, Containers</i>
270	B	<i>Hazardous Waste Permit Program – Permit Application</i>
270	J	<i>Hazardous Waste Permit Program – RCRA Standardized Permits for Storage Tanks and Treatment Units</i>

Fonte: EPA (2007)

A EPA faz auditorias de cumprimento de requisitos legais para verificação da base de dados do LDAR no setor industrial. Alguns Estados estabeleceram requisitos adicionais à regulamentação federal, o que pode fazer a regulamentação para uma unidade industrial mais abrangente ou restritiva (IMPEL, 2000)

2.1.2.2 Elementos do LDAR

Os requisitos entre os regulamentos variam mas todos os programas *LDAR* são compostos de cinco requisitos básicos (Figura 2.1):

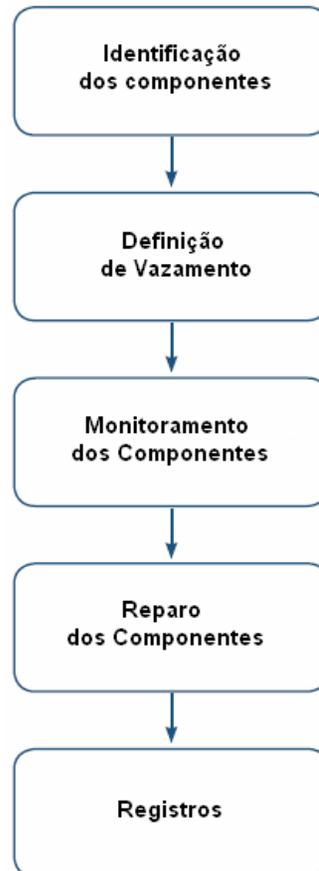


Figura 2.1 Requisitos básicos do *LDAR*

Fonte: *EPA* (2007)

2.1.2.2.1 Identificação dos componentes

Atribuir um único número de identificação (TAG) para cada componente localizando fisicamente cada componente na instalação. Deve-se verificar sua localização na tubulação e diagramas de instrumentação ou diagramas de fluxo de processo e atualizar os registros, se necessário.

2.1.2.2.2 Definição de Vazamento

O Método *EPA 21* requer que as emissões de COV sejam medidas em ppm. Um vazamento é detectado quando a concentração medida excede o padrão limite (ou seja, a definição de vazamento para a regulamentação aplicável).

As definições de vazamento variam por regulamento, tipo de componente, serviço (por exemplo, líquido leve, líquido pesado, gás / vapor). Os líquidos leves são os materiais onde a soma da concentração individual dos constituintes com uma pressão de valor acima de 0,3 Kilopascals (kPa) a 20°C é maior ou igual a 20% em peso. Líquidos pesados são definidos como fluidos com pressão de vapor menor do que 0,3 kPa a 20°C.

A maioria dos Padrões de Desempenho de Novas Fontes (*New Source Performance Standards – NSPS*) tem uma definição de vazamento de 10.000 ppm. Muitas Normas Nacionais de Emissões para Poluentes Perigosos do Ar (*National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants – NESHAP*) adotam uma definição de vazamento de 500 ppm ou 1.000 ppm.

2.1.2.2.3 Monitoramento dos Componentes

Para muitos *NSPS* e regulamentos *NESHAP* o principal método de monitoramento para detectar componentes com vazamento é o Método *EPA 21*, que consiste em um procedimento utilizado para detectar emissões fugitivas de COVs de equipamento de processo utilizando um instrumento portátil de detecção.

Intervalos de monitoramento variam de acordo com a regulamentação aplicável, mas são tipicamente semanais, mensais, trimestrais e anuais. O intervalo de monitoramento depende do tipo de componente e da taxa de vazamento periódica para o tipo de componente.

2.1.2.2.4 Reparo dos Componentes

Deve-se reparar os componentes com vazamento, logo que possível, mas não mais tarde do que um determinado número de dias corridos (geralmente 5 dias para uma primeira tentativa de reparo e 15 dias para última tentativa de reparo).

As primeiras tentativas de reparo incluem, mas não estão limitados, as seguintes práticas onde praticável e apropriada: aperto de parafusos, substituição de parafusos, aperto de porcas-gaxetas.

Se o reparo de um componente é tecnicamente impraticável sem paralisação da unidade de processo, o componente pode ser reparado posteriormente; neste caso, o

número de identificação é gravado e uma explicação da razão pela qual o componente não pode ser reparado deve ser fornecida imediatamente. Uma data estimada para reparar o componente deve ser incluída nos registros de instalações.

2.1.2.2.5 Registros

Recomenda-se manter uma lista de todos os números de identificação para todos os equipamentos sujeitos à regulamentação.

Para válvulas de monitoramento não seguro (ambientes que apresentam risco, altura acima de 2,0m de altura etc) manter uma lista dos números de identificação e uma explicação/revisão das condições para tal classificação.

Esquemas detalhados, especificações de design e de equipamentos (incluindo datas e descrições de todas as alterações) e diagramas de tubulação e instrumentação devem ser mantidos

Manter os resultados dos testes de desempenho e monitoramento de detecção de vazamento.

Para equipamentos que apresentaram vazamento deve-se: anexar etiquetas de identificação no equipamento, manter registros do número de identificação do equipamento, do instrumento e do operador, bem como data em que o vazamento foi detectado.

Manter uma lista das datas de tentativa de reparo e uma explicação do método utilizado para reparo do vazamento.

Registrar as datas das intervenções que resultaram em sucesso para eliminação de vazamento.

2.1.2.3 Estabelecimento de um Programa LDAR

O programa estabelecido deve identificar todas as unidades de processo sujeitas às regulamentações federais, estaduais e locais e ser atualizado conforme necessário para garantir a precisão e a conformidade contínua.

O programa a ser estabelecido deve conter:

- uma visão geral de toda a instalação e unidade por unidade do processo;
- uma lista de todos os equipamentos com potencial de vazamento de COV;
- procedimentos para a identificação de equipamentos com vazamento;
- procedimentos para reparar e manter o controle do vazamento de equipamentos;
- processo de avaliação de equipamentos novos e substituídos;

- uma lista dos profissionais qualificados para este tipo de trabalho com a descrição de suas funções e responsabilidades;
- procedimentos que garantam que os componentes de cada instalação durante manutenção e/ou construção são avaliados para determinar se estes são sujeitos aos requisitos de um programa *LDAR*.

30 dias após estabelecer o programa *LDAR* para a instalação, deve-se apresentar uma cópia do programa para a *EPA* e à agência de estado, órgão fiscalizador apropriado.

2.1.2.4 Definição interna de vazamento para válvulas e bombas

As definições de vazamento variam e podem ser aplicadas a diferentes unidades de processo e componentes, podendo levar a erros na identificação de vazamento de fontes. Para combater esse problema potencial, deve-se implementar o *LDAR* com uma definição de vazamento definida. A definição interna de vazamento pode ser igual ou mais restritiva do que as aplicáveis em nível federal, estadual ou local. A definição interna de vazamento se aplica a válvulas e bombas (e possivelmente conectores) no estado líquido leve ou serviço de gás vapor.

Deve-se adotar uma definição de vazamento de 500 ppm ou inferior para emissões fugitivas de COVs para todas as válvulas, excluindo-se dispositivos de alívio de pressão, e 2.000 ppm ou menor para as bombas. Caso uma agência reguladora defina valores menores de vazamento, deve-se seguir o critério mais restritivo.

2.1.2.5 Frequência do monitoramento

Muitas regulamentações permitem um monitoramento com menos frequência quando o *LDAR* apresenta um bom desempenho nos resultados de monitoramento. Após um determinado número de detecções de vazamentos onde a percentagem total / frequência de emissões fugitivas esteja baixa, uma instalação pode adotar uma frequência de monitoramento menor, passando de um monitoramento mensal, por exemplo, para um monitoramento trimestral. A condição para adoção de um intervalo maior entre monitoramentos é que o percentual/frequência de componentes com vazamento continue baixo.

2.1.3 Canadá

No Canadá, o *Canadian Council of Ministers of The Environment (CCME)*, maior fórum intergovernamental para discussão de ações para questões ambientais criou o *Environmental Code of Practice for Measurement and Control of Fugitive VOC Emissions from Equipment Leaks* em 1993. Neste documento, criado em parceria com agentes do governo, grupos industriais e ambientais, considerações para a medição e controle de emissões e vazamentos de COVs foram desenvolvidas visando à redução da contribuição das emissões fugitivas de COVs, podendo ser aplicado pelas autoridades competentes à unidades industriais que operam com processos com potencial emissões fugitivas de VOCs.

Os Critérios de aplicação foram adotados para:

- todas as novas unidades industriais de produtos orgânicos;
- todas as refinarias de petróleo e rerrefino e unidades industriais de produtos orgânicos existentes nas províncias da British Columbia, Ontário, Quebec e New Brunswick

Foram estabelecidas as seguintes condições de aplicação:

- O responsável pela unidade industrial deve desenvolver um plano para a redução das emissões fugitivas de COVs a ser aprovado 6 meses após notificação pelas autoridades competentes;
- um vazamento, neste código, é definido como a detecção de uma concentração de COV de 10,000 ppmv ou mais na fonte de emissão utilizando um analisador de hidrocarbonetos de acordo com protocolo especificado no documento;
- se a frequência de vazamentos para os componentes é menor do que 2% em dois ou mais programas de detecção e reparo de vazamentos, uma amostragem estatística para o componente, aprovada por autoridade competente, pode ser utilizada para demonstrar que este componente está em conformidade com os 2% de frequência de vazamento;
- o reparo dos vazamentos encontrados durante o monitoramento será iniciado dentro de 5 dias de trabalho e completados dentro de 15 dias, a menos que seja necessária uma parada de fábrica ou o número de componentes que necessitem de reparo seja superior à capacidade de atendimento da manutenção. Os componentes que não podem ser reparados em uma única parada de fábrica serão identificados e seu reparo será programado para uma próxima parada;

- o responsável pela operação da unidade industrial deve propor alternativas para atender às exigências de redução de emissões de COVs.
- quando as condições de detecção e reparo de vazamentos não são atendidas, a indústria deve repetir o monitoramento de forma completa de todos os componentes no próximo ciclo de monitoramento;
- nos casos em que dois monitoramentos completos e consecutivos falharem em demonstrar uma frequência de vazamento de 2% ou menos por componente, excluindo-se as bombas/compressores, as autoridades competentes podem exigir a implantação de um Programa de Melhoria de Qualidade para os componentes não conformes;
- para as bombas/compressores, se a frequência de vazamento é maior do que 10% do total de números de bombas/compressores ou três bombas/compressores, seja qual for maior, as autoridades competentes podem exigir a implantação de um Programa de Melhoria de Qualidade.

2.1.4 União Européia, Estados Unidos e Canadá – Convenção Sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância

De acordo com a *United Nations Economic Commission for Europe (UNECE)*, a Convenção sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância, do inglês - *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)*, é uma convenção internacional destinada a proteger o ambiente contra os efeitos negativos da poluição do ar, bem como atuar na prevenção e regredir gradualmente a degradação da qualidade do ar e seus efeitos. Esta convenção tem como integrantes a União Européia, os estados europeus, os Estados Unidos e o Canadá somando, ao todo, 51 estados. Com base nesta convenção, já foram assinados 8 protocolos, entre eles o Protocolo de Redução das Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (1991/1997) e o Protocolo Relativo à Redução da Acidificação, Eutrofização e Ozônio Troposférico (1999/2005).

O Protocolo para Redução de Emissões de COVs foi assinado em Genebra, no ano de 1991, por mais de 20 países, com o compromisso de redução de emissões em 30% até o ano de 1999 para fontes estacionárias.

O Protocolo de 1999, por sua vez, estabelece, para algumas operações industriais, limites de emissões de COVs, bem como de emissões fugitivas para operações industriais (Tabela, 2.9, Tabela, 2.10, Tabela, 2.11, Tabela, 2.12, Tabela, 2.13 Tabela, 2.14). Importante destacar que, nestes casos, sendo o valor limite estabelecido para as emissões fugitivas de COVs tecnicamente inviáveis para uma instalação, esta pode ser isenta deste

controle pelas autoridades competentes desde que não haja risco para saúde humana ou o meio ambiente.

Tabela 2.9 Valores limites para emissão de COVs - Adesivos e revestimentos

Especificação	Valor limite consumo de solventes (mg/ano)	Valor limite	Valor limite para emissão de COVs (% do solvente utilizado)
Fabricação de calçados (instalações novas e já existentes)	> 5	25 g solvente / par	-
Outros adesivos e revestimentos (instalações novas e já existentes)	5-15	50 ² mg carbono / Nm ³	25
	> 15	50 ² mg carbono / Nm ³	20

² Se forem utilizadas técnicas que permitam a reutilização de solventes, o valor passa a ser de 150 mg carbono / Nm³.

Fonte: adaptado do Jornal Oficial da República de Portugal (2004)

Tabela 2.10 Valores limites para emissão de COVs – Processos de revestimento em setores industriais diversos

Especificação	Valor limite consumo de solventes (mg/ano)	Valor limite	Valor limite para emissão de COVs (% do solvente utilizado)
Outros adesivos e revestimentos (instalações novas e já existentes)	5-15	50 mg carbono / Nm ³	25
	> 15	50/75 ^{3,4} mg carbono / Nm ³	20
Outros revestimentos, incluindo metais, plásticos, têxteis, tecidos, tiras e papel. (instalações novas e já existentes)	15-25	100 mg carbono / Nm ³	25
	> 25	50/75 ³ mg carbono / Nm ³	20

³ O primeiro valor aplica-se ao processos de secagem, o segundo ao processo de revestimento.

⁴ Se, para o revestimento têxtil, forem utilizadas técnicas que permitam a reutilização de solventes recuperados, o valor limite será de 150 mg carbono /Nm³ para a secagem e revestimento em conjunto.

Fonte: adaptado do Jornal Oficial da República de Portugal (2004)

Tabela 2.11 Valores limites para emissão de COVs – Processos de revestimento de bobinas

Especificação	Valor limite consumo de solventes (mg/ano)	Valor limite	Valor limite para emissão de COVs (% do solvente utilizado)
Instalações novas	> 25	50 ⁵ mg carbono / Nm ³	5
Instalações já existentes	> 25	50 ⁵ mg carbono / Nm ³	10

⁵ Se forem utilizadas técnicas que permitam a reutilização de solventes, o valor passa a ser de 150 mg carbono / Nm³.

Fonte: adaptado do Jornal Oficial da República de Portugal (2004)

Tabela 2.12 Valores limites para emissão de COVs – Processos de revestimento, tintas e vernizes.

Especificação	Valor limite consumo de solventes (mg/ano)	Valor limite	Valor limite para emissão de COVs (% do solvente utilizado)
Instalações novas e já existentes	100-1.000	150 mg carbono / Nm ³	5
	> 1.000	150 mg carbono / Nm ³	3

Fonte: adaptado do Jornal Oficial da República de Portugal (2004)

Tabela 2.13 Valores limites para emissão de COVs – Processos de fabricação de fármacos

Especificação	Valor limite consumo de solventes (mg/ano)	Valor limite	Valor limite para emissão de COVs (% do solvente utilizado)
Instalações novas	> 50	20 ⁶ mg carbono / Nm ³	5 ⁶
Instalações já existentes	> 50	20 ⁶ mg carbono / Nm ³	15 ⁶

⁶ Se forem utilizadas técnicas que permitam a reutilização de solventes, o valor passa a ser de 150 mg carbono / Nm³.

Fonte: adaptado do Jornal Oficial da República de Portugal (2004)

Tabela 2.14 Valores limites para emissão de COVs – Processos de conversão de borracha natural ou sintética:

Especificação	Valor limite consumo de solventes (mg/ano)	Valor limite	Valor limite para emissão de COVs (% do solvente utilizado)
Instalações novas e já existentes	> 15	20 ⁷ mg carbono / Nm ³	25 ⁷

⁷ Se forem utilizadas técnicas que permitam a reutilização de solventes, o valor passa a ser de 150 mg carbono / Nm³.

Fonte: adaptado do Jornal Oficial da República de Portugal (2004)

2.2 PADRÕES DE REGULAMENTAÇÃO NO BRASIL

Nos últimos anos o governo, seja no âmbito federal ou estadual, tem se mostrado cada vez mais preocupado com o problema das emissões atmosféricas; discussões em torno desta temática estão cada vez mais em pauta no planejamento das metas ambientais. No Rio de Janeiro, por exemplo, a Resolução INEA N° 43 de 16 de Novembro de 2011 dispõe sobre a obrigatoriedade de apresentação anual de Questionário Declaratório de Gases de Efeito Estufa na Indústria Química e outros setores. No Rio de Janeiro, ainda, pode-se citar a Resolução do Conselho Estadual de Meio ambiente (CONEMA) N° 26 de 22 de novembro de 2010 que estabelece o Programa de Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas para a Atmosfera (PROMON Ar) e procedimentos gerais para vincular atividades poluidoras ao programa com apresentação semestral dos resultados do monitoramento de fontes estacionárias para emissões de gases poluentes atmosféricos.

Pode-se atribuir o controle à preocupação com o trabalhador colaborador e comunidades vizinhas aos pólos industriais e fábricas, além da questão urgente que vive-se hoje em prol da conservação do meio ambiente. Embora a pressão por parte de órgãos ambientais, não existe no Brasil, ainda, legislação específica que regulamente os níveis de emissão de COVs por fontes estacionárias ou emissões fugitivas, embora, como já discutido anteriormente, trate-se de um assunto importante devido à criticidade de efeitos nocivos à saúde humanas e danos ao meio ambiente.

No Brasil a Resolução CONAMA N.º 03 de 28 de junho de 1990 estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar para poluentes atmosféricos diversos (ozônio, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, material particulado, fumaça e partículas inaláveis). No entanto, não cita as emissões de COVs. De uma forma geral, no Brasil, estudos mais elaborados sobre estas emissões e seu controle em nível industrial são bastante escassos.

Iniciativas para o controle dos níveis de emissões fugitivas de COVs são encontrados no Rio de Janeiro e na Bahia.

No Rio de Janeiro, embora o INEA não possua regulamentação específica para emissões atmosféricas de COVs e nem padrões de emissão estabelecidos, este órgão tem exigido do setor industrial a implementação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas de COVs por meio de condicionantes específicas das licenças de operação concedidas.

Na Bahia, desde o final de 1989, quando foi concedida a primeira licença de operação para o polo industrial de Camaçari pelo Conselho Estadual do Ambiente (CEPRAM) por meio da Resolução CEPRAM n° 218 de 23 de fevereiro de 1989, o tema emissões fugitivas era tratado de forma genérica. Exigia-se de cada empresa a

apresentação ao Centro de Recursos Ambientais (CRA) um plano e um cronograma de implementação de um programa de avaliação de emissões fugitivas, sem especificação dos critérios para elaboração deste programa ou estabelecimento de metas e padrões a serem cumpridos. Em 2005 o CRA, por meio da portaria CRA N.º 5210 de 14 de fevereiro de 2005 renovou a licença de Operação do Pólo Industrial de Camaçari (MENDES, 2006) abordando o assunto de forma mais sólida e específica. Dando continuidade a esta sequência, em 2009, a Portaria do Instituto do Meio Ambiente (IMA) N.º 12.064 de 29 de dezembro de 2009, em seu Art. 1º concedeu renovação da licença de operação, com validade de 8 anos, ao Comitê de Fomento Industrial de Camaçari (COFIC), para o Polo Industrial de Camaçari, mediante cumprimento de condicionantes específicas por grandes áreas de concentração: I – Gestão Ambiental no Pólo, II – Gerenciamento dos Recursos Hídricos e Efluentes Líquidos, III – Das Emissões Atmosféricas, IV – Do Gerenciamento de Resíduos, V – Do Gerenciamento de Riscos e VI – Do Atendimento a Emergências. Por meio do item III – Emissões Atmosféricas, são regulamentadas as emissões fugitivas.

2.2.1 Portaria CRA nº 5210 de 14 de fevereiro de 2005 - Bahia

O Comitê de Fomento Industrial de Camaçari (COFIC), por meio do Guia para o Programa de Controle de Emissões Fugitivas do Pólo Industrial de Camaçari, orienta medidas para atendimento da condicionante VI.2b da Portaria CRA nº 5210/05.

2.2.2 Portaria IMA nº 12.064 de 29 de dezembro de 2009 - Bahia

Em 2009, por meio da Portaria IMA n.º 12.064 de 29 de dezembro de 2009 a Diretoria do Instituto do Meio Ambiente – IMA – concedeu a renovação da licença de operação para Pólo Industrial de Camaçari, mediante cumprimento da legislação vigente e de condicionantes específicas. No tocante à gestão de emissões atmosférica, o item emissões fugitivas é regulamentado pela condicionante III.2.b):

“apresentar ao IMA e COFIC, até dezembro de 2010, programa de controle de emissões fugitivas conforme critérios de exigibilidade definido no guia elaborado pelo COFIC e, anualmente, o andamento das ações previstas no referido programa”.

2.2.3 Guia para o Programa de Controle de Emissões Fugitivas do Pólo Industrial de Camaçari – Bahia

De acordo com o capítulo 1 do guia uma unidade de processo é obrigada a implementar um Programa de Controle de Emissões Fugitivas se atender simultaneamente aos seguintes critérios:

Critério 1:

A Unidade de processo está situada numa unidade que é uma grande fonte de poluição atmosférica. De acordo com o guia, esta é definida como uma fonte estacionária ou grupo de fontes estacionárias situadas em áreas contíguas e sob controle de um mesmo proprietário, que emitam 10 toneladas/ano ou mais de qualquer poluente tóxico do ar ou 25 toneladas/ano ou mais de qualquer combinação de poluentes tóxicos do ar.

Critério 2:

A Unidade de processo fabrica como produto principal uma das substâncias do setor de fabricação de produtos químicos orgânicos sintéticos (apêndice 2 do guia) listadas no anexo 1 deste estudo.

Critério 3:

A Unidade de processo utiliza como matéria-prima e insumo ou fabrica como produto, subproduto ou co-produto um ou mais dos poluentes tóxicos do ar (apêndice 3 do guia) listadas no anexo 2 deste estudo.

Uma unidade de processo que, ao concluir o primeiro inventário de emissões baseado no guia elaborado pela COFIC ou durante o desenvolvimento do programa de monitoramento e controle de emissões fugitivas, verificar que atende a todos os critérios acima, poderá solicitar dispensa da obrigatoriedade de implementar o programa apenas nas seguintes condições:

- a) a unidade emite, no máximo, 20 toneladas/ano de um único poluente tóxico do ar ou 35 toneladas/ano de qualquer combinação destes poluentes.
- b) a empresa comprometer-se, por escrito, junto ao CRA a eliminar, no prazo máximo de 24 (vinte e quatro) meses, contados da data do protocolo de entrega do primeiro inventário de emissões, o excesso de emissões pelo qual a unidade foi enquadrada como grande fonte de poluição atmosférica obedecendo aos critérios:

b.1) No caso de emissão de um único poluente tóxico do ar, as emissões devem ser reduzidas a menos de 10 toneladas/ano.

b.2) No caso da unidade emitir até 35 toneladas/ano de dois ou mais poluentes tóxicos do ar, a redução necessária das emissões deve ser determinada com base em unidades de emissão calculadas utilizando-se os fatores de ajuste do apêndice 3 do guia (anexo 2) e conforme os seguintes critérios: se todos os poluentes tóxicos do ar emitidos pela unidade possuírem um fator de ajuste igual a 1, a redução não pode ser inferior a 30% das unidades de emissão; se pelo menos um poluente tóxico do ar possuir fator de ajuste diferente de 1, a redução não poderá ser inferior a 40% das unidades de emissão.

A abrangência do programa de controle das emissões é sobre, exclusivamente, os seguintes tipos de equipamentos/componentes:

- válvula de processo;
- selo de bomba;
- selo de compressor;
- dispositivo ou válvula de alívio de pressão;
- flange / conexão;
- agitador;
- dreno;
- conexão para tomada de amostras de processo.

Estes equipamentos/componentes devem conter ou entrar em contato com um fluido (líquido ou gás) que possui, no mínimo, 5% em peso de poluentes tóxicos do ar, sendo opcional a inclusão dos que possuem, no mínimo, 10% em peso de COVs.

Estão isentos de monitoramento regular:

- equipamentos/componentes que operam menos de 300h/ano;
- equipamentos/componentes que operam sob vácuo;
- linhas e equipamentos/componentes que não contêm fluidos de processo;
- sistemas de refrigeração ou aquecimento que não entram em contato direto com fluidos de processo;
- utilidades;
- conexões de cerâmica ou revestidas de cerâmica;
- conexões enterradas;

- conexões dotadas de isolamento que impede o contato com o equipamento de medição;
- drenos;
- conexões para tomada de amostra.

É aplicado monitoramento esporádico aos seguintes equipamentos/componentes:

- equipamentos/componentes situados em áreas cujo acesso constitui um risco imediato para a segurança da equipe que efetua o monitoramento;
- válvulas ou conexões cujo acesso é obstruído ou dificultado pela existência de equipamentos, dutos ou tubulações nas proximidades;
- válvulas e conexões situadas a mais de 2,0 metros de altura, cujo monitoramento exigiria a construção de uma plataforma permanente ou de um andaime;
- válvulas, bombas, flanges/conexões e agitadores em serviço de líquido pesado de válvula de alívio de pressão em serviço de líquido leve ou de líquido pesado, logo depois da identificação de um potencial de vazamento ou para a atmosfera por meio de método olfativo, visual, auditivo ou de qualquer outro método;
- válvulas de alívio de pressão em serviço de gás/vapor deverão ser monitoradas no máximo em 5 (cinco) dias após um evento de abertura da válvula por excesso de pressão;
- compressores projetados para operar com uma leitura no instrumento de medição <500 ppm deverão ser monitorados no início da operação, para demonstração de que atendem a esta condição e, depois, anualmente ou por solicitação do órgão ambiental.

O número de válvulas consideradas inacessíveis ou de difícil monitoramento não pode ultrapassar 3% do total de válvulas da unidade de processo.

Convém destacar que não é necessário o monitoramento se for feita a correção de vazamento e a mesma puder, também, ser comprovada por meio de método olfativo, visual, auditivo ou de qualquer outro método.

Os critérios de isenção de monitoramento também podem ocorrer por critérios tecnológicos conforme Tabela 2.15:

Tabela 2.15 Isenções por critérios tecnológicos

Equipamento/ componente	Característica/ Modificação/ Exigência tecnológica	Consequência
Bomba em serviço de líquido leve;	Bomba que não possui eixo externo.	Isenção de monitoramento
Agitador em serviço de gás/ vapor e em serviço de líquido leve	As emissões fugitivas do equipamento passam a ser encaminhadas de volta ao processo ou para o sistema de gás combustível da unidade ou para um equipamento de controle.	Isenção de monitoramento
Compressor	Instalação de duplo selo mecânico que atende a todas as seguintes condições: - o fluido de selagem opera a uma pressão maior que a do líquido bombeado (ou do gás comprimido); - o fluido de selagem pode ser reciclado para o processo; - o fluido de selagem não é um poluente tóxico do ar; - as emissões fugitivas são coletadas num reservatório e encaminhadas de volta ao processo ou para o sistema de gás combustível da unidade ou para um equipamento de controle; - existe um sensor capaz de detectar falha do sistema de selagem.	Isenção de monitoramento
Válvula de alívio de pressão em serviço de gás/ vapor	As emissões da válvula passam a ser encaminhadas de volta ao processo ou para o sistema de gás combustível da unidade ou para um equipamento de controle; É feita a instalação de disco de ruptura a montante, devendo o mesmo ser substituído 5 dias após cada evento de abertura da válvula.	Isenção de monitoramento
Conexão para tomada de amostra	Operação em circuito fechado: - o fluido de processo volta diretamente para uma linha de processo ou é enviado para o sistema de gás combustível da unidade, ou: - o fluido de processo é coletado e depois volta ao processo, ou: - o fluido de processo é coletado e transportado para um equipamento de controle.	Isenção de monitoramento
Dreno	Deve ser provido de um “cap”, plugue, flange cego, segunda válvula ou duplo bloqueio ⁸	Isenção de monitoramento

⁸ A exigência não se aplica se houver programação de abertura automática da válvula em situação anormal de processo ou no caso de linhas contendo materiais polimerizáveis ou que representam um risco de explosão, excesso de pressão ou qualquer outro risco sério à segurança.

Fonte: adaptado de Mendes (2006)

Também estão isentas de monitoramento regular as unidades com processos em batelada se estas optarem por fazer teste de estanqueidade dos equipamentos cada vez que a unidade for reconfigurada para a fabricação de um novo produto.

Detectado um vazamento, a correção deve ser feita o mais cedo possível, porém dentro de um prazo não superior a 30 dias a contar da data de sua detecção; a data de cada vazamento deverá ser registrada. Os adiamentos dos reparos serão permitidos, para prazo superior ao estabelecido nos seguintes casos, que deverão ser devidamente documentados:

- a) A correção exige a parada da unidade de processo, devendo, então, ser feita durante a primeira parada que ocorrer;
- b) o equipamento/componente for isolado do processo e não permanecer com fluido no seu interior;
- c) no caso de válvulas, conexões e agitadores, quando já estiver sendo instalado um sistema permanente de coleta e envio do material purgado de volta para o processo, para o sistema de gás combustível da unidade, para destruição térmica ou para um equipamento de controle;
- d) no caso de bombas, quando forem atendidas as duas condições seguintes:
 - (1) a correção consistir na substituição do selo atual por um selo duplo mecânico, ou na substituição da bomba por outra de tecnologia superior ou na instalação de um sistema permanente de coleta e envio do material purgado de volta para o processo, para o sistema de gás combustível da unidade, para destruição térmica ou para um equipamento de controle;
 - (2) a correção se efetivar num prazo não superior a seis meses, contado da data de detecção do vazamento.

A implementação do programa deverá seguir as seguintes etapas definidas das fases 1, 2 e 3 do guia respeitando o prazo para início do programa: o programa de controle de emissões fugitivas deve iniciar no máximo em 2 (dois) meses após a data de protocolo de entrega ao CRA do primeiro inventário de emissões. As empresas novas devem entregar o seu plano no prazo de 1 (um) ano após a partida da unidade e, posteriormente, deverão seguir o calendário de entrega estabelecido para as demais empresas na portaria CRA nº 5210/05.

Na fase 1:

a) Estabelecimento das linhas de base:

Devem ser estabelecidas as linhas de base, que correspondem ao total de emissões fugitivas da unidade de cada unidade de processo obtidos no primeiro inventário, por meio do uso de fatores de emissão ou de equações de correlação. Uma vez concluído este inventário, as linhas de base servem de referencial comparativo das emissões fugitivas da unidade, não podendo ser modificadas.

b) Identificação dos componentes/equipamentos em serviço de poluentes tóxicos do ar:

Nesta etapa devem ser identificados os circuitos da unidade de processo contendo equipamentos/componentes em serviço de poluentes tóxicos do ar (concentração $\geq 5\%$ em peso).

c) Aplicação dos critérios de isenção:

São aplicados os critérios de isenção estabelecidos conforme discutido anteriormente: equipamentos/componentes que operam menos de 300h/ano, os que operam sob vácuo, os que não contêm fluidos de processo, conexões enterradas etc.

d) Totalização dos equipamentos/componentes a serem monitorados:

O número de equipamentos/componentes de cada tipo a serem incluídos no monitoramento regular é igual ao número de equipamentos/componentes em serviço de produtos tóxicos ao ar menos os equipamentos/componentes em serviço de produtos tóxicos ao ar isentos de monitoramento.

e) Marcação dos equipamentos/componentes.

De posse dos fluxogramas de processo e após estabelecimento das linhas de base e componentes com potencial de emissão de poluentes tóxicos, são marcados sequencialmente todos os equipamentos/componentes objetos de monitoramento (válvulas, flanges, bombas, selos etc).

Na fase 2: Definição dos vazamentos

Esta etapa é uma das mais importantes, pois dela dependem as frequências de monitoramento de cada tipo de componentes, os prazos para correção de vazamentos e o cronograma de melhorias a serem estabelecidos.

Nesta fase adota-se a fase preliminar de vazamento conforme a tabela 2.16:

Tabela 2.16 Definição preliminar de vazamento

Equipamento	Vazamento ^{9, 10} (ppm)
VÁLVULA EM SERVIÇO DE GÁS /VAPOR OU LÍQUIDO LEVE	≥ 500
BOMBA EM SERVIÇO DE LÍQUIDO LEVE	
Bomba de monômeros polimerizáveis	≥ 5000
Bomba em unidades de fabricação de alimentos ou de remédios	≥ 2000
Todos os outros tipos de bombas	≥ 1000
BOMBA EM SERVIÇO DE LÍQUIDO PESADO	
Bomba de monômeros polimerizáveis	≥ 5000
Todos os outros tipos de bomba	≥ 2000
CONEXÃO EM SERVIÇO DE GÁS/ VAPOR OU LÍQUIDO LEVE	≥ 500
AGITADOR EM SERVIÇO DE GÁS /VAPOR OU LÍQUIDO LEVE	≥ 10000
OUTROS EQUIPAMENTOS EM SERVIÇO DE LÍQUIDO PESADO	
Válvula	≥ 500
Flange/ conexão	≥ 500
Agitador	≥ 10000
VÁLVULA DE ALÍVIO DE PRESSÃO	
Em serviço de líquido	≥ 500
Em serviço de gás ou vapor	≥ 500

⁹ Refere-se a uma concentração obtida pelo Método 21 da EPA

¹⁰ As concentrações correspondem à definição de vazamento da EPA.

Fonte: adaptado de Mendes (2006)

Alternativas para a definição de vazamento

Uma empresa nova ou existente sujeita à implementação de um programa de controle de emissões fugitivas poderá, conforme lhe for aplicável, utilizar, isoladamente ou em conjunto, as alternativas abaixo para estabelecer a definição de vazamento dos diversos equipamentos/ componentes.

Alternativa 1

Utilização de dados obtidos durante monitoramentos realizados anteriormente nas unidades de processo da própria empresa, devidamente documentados, analisados e interpretados.

Alternativa 2

Utilização de dados obtidos a partir de estudos e monitoramentos feitos em unidades de processo similares existentes no Brasil ou no exterior, devidamente documentados, analisados e interpretados.

Alternativa 3

Utilização de dados fornecidos pelos fabricantes de equipamentos/componentes, devidamente documentados, analisados e interpretados.

Alternativa 4

Manutenção da unidade de processo seguida de monitoramento pelo Método 21 da *EPA*, a intervalos médios de 6 meses, num período de 24 meses.

OBSERVAÇÕES:

1. A manutenção acima referida inclui apenas a correção e a diminuição do potencial de vazamentos que puderem ser feitas sem ter que paralisar a unidade de processo. Todavia, caso ocorra uma parada geral durante o período, uma manutenção mais abrangente deverá ser feita seguida de monitoramento.

2. Na Alternativa 4, o objetivo do monitoramento não é detectar vazamentos e sim levantar dados para a definição por tipo de equipamento e de acordo com a realidade da unidade de processos e suas condições tecnológicas da concentração que constituirá um vazamento.

3. No caso de adoção da Alternativa 4, os dados de cada monitoramento serão tabulados e analisados com vistas à obtenção do número médio de equipamentos ou componentes por tipo, situados em determinadas faixas de concentração (ppm), tomando-se como referenciais as definições preliminares de vazamento da Tabela 2.9.

Definição de vazamento por tipo de equipamento/componente

Com base na análise e interpretação dos dados obtidos conforme a alternativa escolhida, são propostas definições de vazamento para os diversos tipos de equipamentos/componentes de acordo com os seguintes critérios e diretrizes:

- a) cada empresa fará, individualmente, suas definições de vazamento;
- b) as definições de vazamento não são, necessariamente, as mesmas, nem para todas as unidades de processo de uma determinada unidade nem para todos os seus circuitos.
- c) a concentração que constitui um vazamento deverá, sempre que possível, levar em conta a toxicidade do poluente, de acordo com a seguinte regra geral de preferência:

$CVCOV > CVPTA > CVPAR$

Onde:

CVCOV = concentração que constitui vazamento de um poluente que é somente composto orgânico volátil.

CVPTA = concentração que constitui vazamento de um poluente, que, além de ser composto orgânico volátil, é um poluente tóxico do ar (ver anexo 2).

CVPAR = concentração que constitui vazamento de um poluente, que, além de ser composto orgânico volátil é um poluente tóxico do ar e um poluente de alto risco (Ver Nota 1 do anexo 2).

Duração da Fase 2

A duração da Fase 2 depende da alternativa escolhida como se mostra adiante na tabela 2.17.

Fase 3: Proposição e aprovação de padrões de monitoramento

Nesta fase, com duração aproximada de 6 meses, cada empresa propõe, individualmente, os padrões a serem seguidos nas fases seguintes e discute sua aprovação junto ao CRA.

De maneira geral, um padrão tem três componentes:

- uma concentração (ppm) que constitui um vazamento;
- um percentual máximo permitido de componentes com vazamento dentro de um determinado intervalo de tempo;
- uma frequência de monitoramento que é exigida em função dos dois componentes acima.

OBS.: O estabelecimento do percentual máximo permitido de componentes com vazamento leva em conta a idade e a tecnologia da unidade. Por exemplo, unidades que produzem óxido de eteno, fosgênio e 1,3-butadieno já são, em geral, projetadas com um maior número de componentes estanques ou com menor potencial de vazamento.

A Tabela 2.17 apresenta uma síntese das fases propostas acima:

Tabela 2.17 Síntese das fases do programa de monitoramento de emissões fugitivas

Fase	Descrição	Etapa	Duração (mês)
Fase 1	Planejamento	- Estabelecimento das linhas de base - Identificação dos equipamentos/ componentes em serviço de PTAs - Aplicação dos critérios de isenção - Totalização dos equipamentos/ componentes a serem monitorados - Marcação e identificação dos equipamentos	6
Fase 2	Definição de vazamento	Definição preliminar de vazamento Alternativa 1 Alternativa 2 Alternativa 3 Alternativa 4	- 6 6 6 24
Fase 3	Proposição e aprovação de padrões	Discussão com o CRA	6

Fonte: adaptado de Mendes (2006)

2.2.4 Decreto nº 10847 de 10 de setembro de 2007 – Uberlândia

Mediante suas atribuições legais, o Decreto 10847/2007 do município de Uberlândia dispõe sobre a política de proteção, controle e conservação do meio ambiente e dá outras providências. No seu art. 2º determina que a utilização da atmosfera para o lançamento de qualquer tipo de matéria ou energia deverá ocorrer em observância:

- I - dos limites e padrões de emissões estabelecidos;
- II - dos critérios para o condicionamento das fontes potenciais de poluição atmosférica; e
- III - das concentrações de poluentes na área de influência das fontes potenciais de poluição atmosférica, estabelecidos como padrão.

De acordo com o parágrafo 1º, as disposições do caput do art. 2º aplicam-se tanto para as fontes providas de sistema de ventilação ou de condução dos efluentes gasosos, quanto às emissões fugitivas, definidas, neste, como o lançamento na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, ou de energia, efetuado por uma fonte potencialmente poluidora do ar sem passar primeiro por algum duto ou chaminé projetados para dirigir ou controlar seu fluxo.

Segundo o art. 6º, todas as atividades ou fontes geradoras de emissões fugitivas devem tomar providência a fim de minimizá-las, tais como: enclausuramento de instalações,

armazenamento fechado de material e outros critérios de condicionamento aprovados pelo órgão ambiental municipal competente.

Dá poderes ao órgão ambiental municipal, conforme parágrafo único do art. 6º, para exigir o monitoramento da eficiência do controle de emissões fugitivas por meio do monitoramento ambiental da qualidade do ar na área de influência das instalações do empreendimento.

O disposto no decreto não estabelece critérios e limites de monitoramento para COVs, limitando-se a especificar, no grupo de compostos orgânicos, apenas o dimetil sulfeto, pela sua característica odorífera de acordo com o art. 10, a saber:

“(...)Art. 10 - A emissão das substâncias odoríferas prescritas no quadro abaixo deverá ser inferior aos padrões referentes aos limites de percepção de odor (em partes por milhão – ppm), sendo:

*Substância odorífera ----- Limite de percepção de odores (ppm)
Dimetil sulfeto ----- 0,003”*

2.2.5 Resolução nº 054 de 22 de dezembro de 2005 – Paraná

A Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA), por meio da Resolução N.º 054 de 22 de dezembro de 2005, definiu os critérios para o controle da qualidade do ar como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar da população e melhoria da qualidade de vida.

Em seu artigo 13, “todas as atividades ou fontes geradoras de emissões fugitivas devem tomar providências a fim de minimizá-las, tais como: enclausuramento de instalações, armazenamento fechado de material e pavimentação e limpeza de áreas e vias de transporte”.

De acordo com o Parágrafo Único deste mesmo artigo, o órgão ambiental competente pode exigir o monitoramento da eficiência do controle de emissões fugitivas por meio do monitoramento ambiental na área de influência de instalações.

O disposto na resolução estabelece limites de monitoramento para substâncias orgânicas de uma forma geral para atividades de co-processamento em fornos de clínquer, para atividades de produção de placas de aglomerado ou de MDF (*Medium-density fiberboard*) e processos de produção de pasta de alto rendimento. No entanto as aplicações legais são definidas para emissões atmosféricas por meio de dutos ou chaminés, o que não se enquadra no conceito de emissão fugitiva, de acordo com o item VIII desta resolução, a saber:

“(…)Art. 02, Item VIII – Emissão fugitiva: lançamento no ar atmosférico de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, ou de energias, efetuado por uma fonte potencialmente poluidora do ar sem passar primeiro por uma chaminé ou duto projetados para dirigir ou controlar o fluxo”

Fica claro, neste capítulo, que a legislação nacional para o tema Emissões Fugitivas ainda encontra-se em fase de desenvolvimento por meio de iniciativas de alguns órgãos ambientais como os do Estado do Rio de Janeiro e Bahia. Existem alguns monitoramentos que são pontuais, como o Programa de Prevenção à Exposição Ocupacional ao Benzeno (PPEOB); no entanto, medida semelhante não é encontrada para outras substâncias orgânicas potencialmente perigosas. Vale destacar que, embora o este tema seja relativamente novo no Brasil, medidas diversas de proteção ambiental são tomadas em todas as esferas dentro da indústria para que se mantenha uma qualidade ambiental dentro e fora das instalações industriais como por exemplo inventários de Emissões de Gases de Efeito Estufa, de substâncias controladas pelo Protocolo de Montreal, de emissões de Poluentes Persistentes ao Meio Ambiente etc. Embora lentamente, o Brasil caminha de forma consciente e preocupada com o Desenvolvimento Sustentável, com estabelecimento de leis de controle que resultam em programas de monitoramento da qualidade do ar, água e solo.

CAPÍTULO 3: MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS – CONCEPÇÕES GERAIS E METODOLOGIA PARA MONITORAMENTO DA EMISSÃO DE COVs

Conforme discutido anteriormente, a importância em se controlar as emissões de COVs se deve ao fato desta classe de compostos químicos representar os principais componentes das reações químicas e físicas na atmosfera que formam ozônio e outros oxidantes fotoquímicos, além dos fatores de risco associados à saúde humana pela exposição a substâncias tóxicas diversas.

O controle de emissões fugitivas na indústria torna-se cada vez mais relevante perante as exigências ambientais. Além disso, este controle vai ao encontro às necessidades de aumento da produtividade da indústria, uma vez que a emissão caracteriza perda de produto no processo (MATTOS, 2000).

Os programas e práticas adotadas servem de documento de referência para auxiliar unidades industriais e agentes reguladores a implementar métodos consistentes e uniformes para monitoramento, controle e redução da emissão de COVs (CCME, 1993).

Para cumprir com os padrões estabelecidos de emissões permitidas, é necessário implementar um programa de monitoramento ou rastreamento para identificar componentes (equipamentos) que estão vazando (EPA, 1994).

Emissões fugitivas de COVs são difíceis de monitorar com precisão uma vez que as fontes são difusas, como aberturas de processos, tanques de armazenamento, bombas, válvulas, atividades de manutenção etc (RAO *et al.*, 2005); além do monitoramento em si, estimar as emissões também é muito difícil e possui custo elevado; sendo assim, é aconselhável calcular as emissões com a avaliação dos resultados a partir de medições diretas (MUAIBID e AYADHI, s.d).

O vazamento de alguns equipamentos pode ser característica do próprio equipamento ou pode resultar de defeitos ou de conservação inadequada (CCME, 1993).

Emissões fugitivas de válvulas, flanges e acessórios para tubos são frequentemente estimados a partir de medições utilizando o Método EPA 21. A variabilidade dos resultados deste método é alta, com testes que demonstram que a emissão da massa calculada a partir do valor de triagem no Método 21 para um vazamento pode variar ordens de vários graus de magnitude das emissões reais em massa (CHAMBERS *et al.* 2008).

3.1 DEFINIÇÃO DE MONITORAMENTO

Entende-se por monitoramento de emissões fugitivas o acompanhamento periódico das emissões em uma unidade industrial. A taxa de emissão é a medida precisa da quantidade de emissões, pois representa a medida direta da quantidade de poluentes liberada para atmosfera (MATTOS, 2000).

O monitoramento direto na fonte é o método aplicado com mais frequência, pois possui maior eficiência comprovada. Este método detecta as emissões e mede as fontes individualmente. Neste monitoramento é utilizado um detector de vapores orgânicos (Figura 3.1), onde a sonda do instrumento é direcionada para os pontos de cada equipamento com potencial de emissão. Este método de monitoramento exige disponibilidade de aplicação de mão-de-obra uma vez que as medições devem ser feitas em todos os equipamentos da unidade/fábrica com potencial para caracterizar uma fonte de emissão fugitiva (MATTOS, 2000).



Figura 3.1 MiniRAE 3000 – Detector de vapores orgânicos (OVA - Organic Vapour Analyzer)

Fonte: <http://www.farrwestenv.com/PID.htm>

Diferentes tipos de analisadores podem ser utilizados para a medição de emissões fugitivas. Estes equipamentos operam por variados princípios, mas os mais comuns são os que utilizam ionização de chama, fotoionização, absorção por infra-vermelho e combustão (SIEGELL *et al.*, 1998 *apud* RAO *et al.*, 2005).

3.2 INSTRUMENTOS DE MONITORAMENTO

Muitos analisadores portáteis de detecção de COVs podem medir o vazamento dos equipamentos na unidade industrial. Qualquer um destes analisadores pode ser utilizado uma vez que atendam às especificações e critérios de desempenho do método *EPA 21* (*EPA*, 1994).

Os vazamentos são determinados usando equipamentos portáteis de mão. Para a maior parte das indústrias químicas, o Detector de Vapores Orgânicos ou OVA (*Organic Vapour Analyzer*) é o instrumento preferencial. O equipamento utilizado deve possuir uma calibração precisa igual ou menor do que 10% do valor da calibração do gás, deve possuir um tempo de resposta rápido, isso é, menor do que 30 segundos e ser de manuseio seguro (*CCME*, 1993).

3.2.1 Detectores por Ionização de Chamas (*Flame Ionization Detectors – FIDs*)

Nestes instrumentos a amostra é introduzida em uma chama de hidrogênio onde o vapor orgânico é ionizado, medindo-se a carga (número de íons produzidos). Um coletor carregado positivamente rodeia a chama e a corrente iônica. Um padrão de detecção de ionização por chama mede o conteúdo de carbono orgânico total de um vapor orgânico, o que significa que este tipo de padrão não é específico para mistura de gases. Embora os detectores de ionização por chama reajam com vapor d'água, CO e CO₂ não são interferentes. Por outro lado, se ocorrer condensação de água no tubo do analisador, podem ocorrer medidas incorretas. Um filtro é utilizado para remover material particulado da amostra. Certos compostos orgânicos contêm nitrogênio (N), oxigênio (O) ou átomos halogenados que reduzem a resposta nas amostragens realizadas por detectores de ionização por chama; outras substâncias orgânicas podem não apresentar nenhuma resposta a este tipo de analisador (*CCME*, 1993; *EPA*, 1994).

3.2.2 Detectores por Foto-ionização

Estes instrumentos utilizam luz ultra-violeta ao invés de uma chama para ionizar os vapores orgânicos. Assim como os detectores de ionização por chama, a resposta do detector varia de acordo com o grupo funcional no composto orgânico. O potencial de ionização para a maioria dos compostos orgânicos é menor do que a energia de ionização da lâmpada ou da fonte de energia. Estes aparelhos têm sido utilizados para detectar vazamentos em processos utilizados nas unidades industriais de síntese de compostos orgânicos, especialmente para compostos como o formaldeído (CCME, 1993; EPA, 1994).

3.2.3 Detectores de Infra-Vermelho não dispersivos

Medem as características de absorção da luz dos gases; geralmente sofrem a interferência de outros gases como vapor d'água e CO₂, que podem absorver luz no mesmo comprimento de onda de um composto de interesse a ser analisado. Estes detectores, comumente, são usados apenas para a detecção e medidas de compostos isolados. Para detectar e medir um composto sozinho o comprimento de onda no qual uma certa substância absorve radiação no infra-vermelho é pré-determinado (EPA, 1994).

3.2.4 Detectores por Combustão

São designados para medir tanto a condutividade térmica de um gás quanto o calor produzido pela combustão do gás. O método mais comum usado em analisadores portáteis de combustão é a medida do calor da combustão. Como a maioria dos analisadores e a maioria dos outros detectores, não são específicos para misturas de gases. Adicionalmente, analisadores por combustão apresentam uma resposta reduzida (ou em alguns casos nenhuma resposta) a gases que não entram em combustão prontamente, como por exemplo, o formaldeído e o tetracloreto de carbono (EPA, 1994).

A Tabela 3.1 apresenta a comparação entre os 4 tipos de detectores utilizados no monitoramento de emissões fugitivas:

Tabela 3.1 Comparação entre características dos instrumentos de monitoramento

	Detectores por ionização de chamas	Detectores por foto-ionização	Detectores de infra-vermelho não dispersivos	Detectores por combustão
Medidas	Carbono Orgânico Total	Substâncias ionizadas por luz UV	Absorção de luz em comprimentos de onda específicos	Condutividade Térmica ou calor de combustão
Recomendado para	Compostos alifáticos, aromáticos e alifáticos halogenados simples	Hidrocarbonetos clorados, aromáticos, aldeídos e formaldeído	Gasolina, Nafta	
Não recomendado	Compostos alifáticos altamente halogenados (clorofórmio, tetracloreto de carbono, formaldeído)	-	-	Gases que não entram em combustão prontamente (ex.: formaldeído e tetracloreto de carbono)
Faixas, ppm/volume	1 - 10,000	1 - 20 0 - 200 0 - 2000	-	1 - 100 0 - 1000 0 - 10.000
Gases de Calibração	Metano	Benzeno Cloroeto de Vinila Isobutileno	-	-
Interferentes	O ₂ (em concentrações inferiores a 4%) H ₂ O	-	H ₂ O CO ₂	

Fonte: adaptado de CCME (1993)

Embora os detectores portáteis possam ser aplicados a muitos compostos orgânicos, eles não podem ser utilizados universalmente. As indústrias precisam desenvolver um método alternativo para o teste de alguns compostos orgânicos (EPA, 1994). Os métodos disponíveis para estimativa de emissões fugitivas variam desde a aplicação de fatores de emissão até o uso de correções matemáticas, calcadas em dados de medições em campo (MATTOS, 2000).

3.3 VISÃO GERAL DO MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs

Não se pode ter certeza de que todos os equipamentos (bombas, válvulas, flanges, selos etc) de uma unidade industrial estão livres de defeito e que estes não emitem gases para a atmosfera. Para controlar emissões fugitivas e vazamentos, por vezes de alto custo, uma vez que representam potencial perda de material, é necessário ter uma visão geral do processo, linhas e possíveis fontes de emissão, pois as unidades industriais podem ter inúmeras fontes de vazamento, o que torna o gerenciamento da detecção de fugas uma operação complexa.

Para rastrear os equipamentos e possíveis fontes de emissão em uma unidade industrial, todos eles devem ser identificados (Figura 3.2). O próximo passo é obter um diagrama simplificado dos processos (Figura 3.3) e destacar os fluxos das substâncias químicas nos processos do início ao fim. Os equipamentos identificados como inacessíveis (fontes situadas a mais de 2,0m de altura, com acesso obstruído ou dificultado ou que representem risco para o responsável pela medição) para o monitoramento também devem ser incluídos; estes terão seu nível de emissão estimados (EPA, 1994).

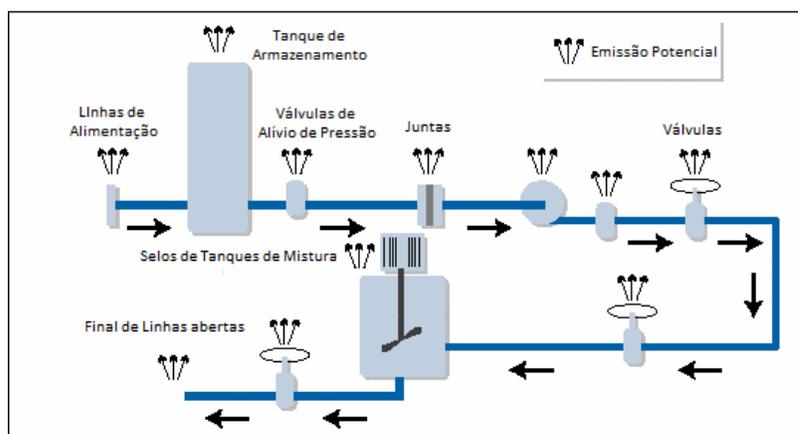


Figura 3.2 Típicas fontes de emissões fugitivas

Fonte: IMPEL (2000)

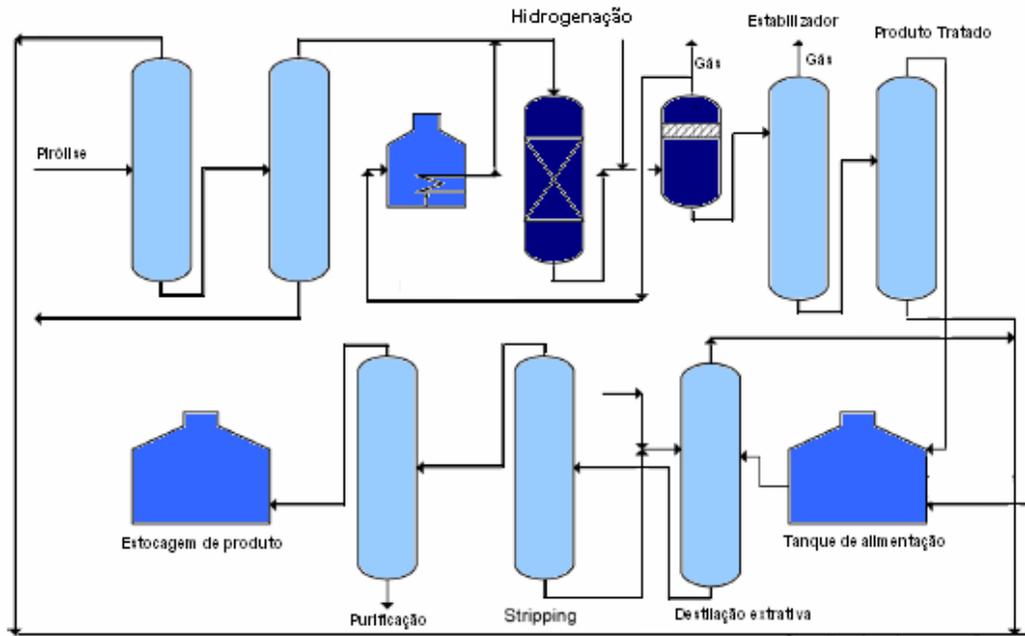


Figura 3.3 Exemplo de um diagrama simplificado de processo

Fonte: Adaptado de Hassim *et al.* (2010)

A Figura 3.4 mostra as emissões fugitivas de diversos equipamentos de seis refinarias petroquímicas. Os componentes que apresentam a maior incidência de vazamento são as válvulas e as bombas, o que não significa que as emissões nos demais componentes sejam desprezíveis.

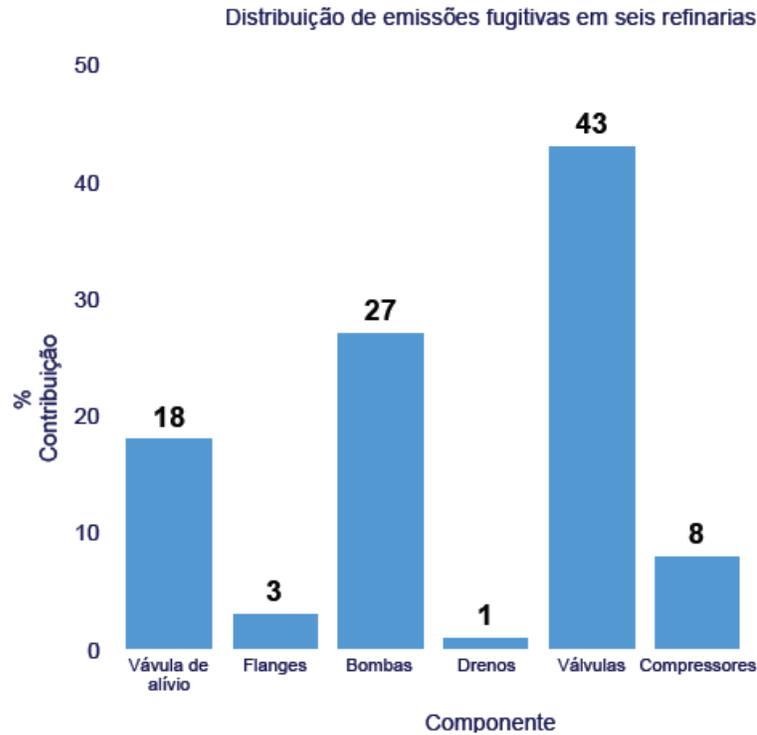


Figura 3.4 Contribuição das emissões em diversos equipamentos de seis refinarias
Adaptado de Siegel (1997) *apud* MATTOS (2000)

Em trabalho publicado por Onate (2007) (Figura 3.5), as válvulas, seguidas das válvulas de alívio e bombas, representam as três maiores fontes de emissões fugitivas na indústria; tendência semelhante é apresentada pela Tabela 3.2, onde é apresentado o percentual de emissões fugitivas por equipamento/componente de uma unidade produtiva de químicos orgânicos sintéticos do Guia para o Controle de Emissões Fugitivas do Pólo Industrial de Camaçari (MENDES, 2006).

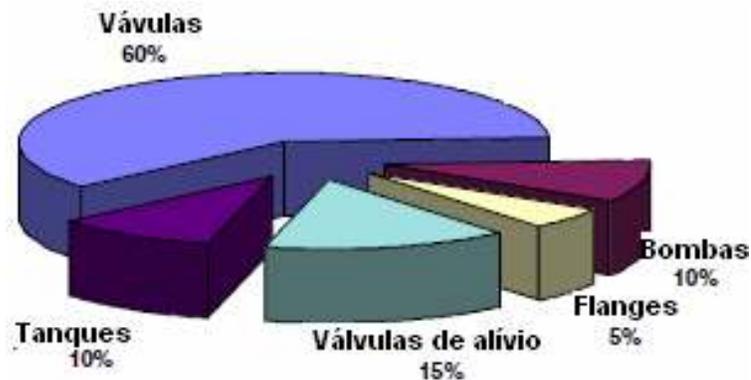


Figura 3.5 Percentagens de emissões fugitivas vs equipamentos industriais
Fonte: Onate (2007)

Tabela 3.2 Percentual de emissões fugitivas por equipamento/componente em uma unidade de processo típica

Equipamento/ Componente	Fluido	% do total de emissões fugitivas de COVs
Válvula	Gás/ vapor	47
	Líquido leve	
	Líquido pesado	
Bomba	Líquido leve	16
	Líquido pesado	
Compressor	Gás/vapor	4
Válvula de alívio	Gás/vapor	9
Conexão para tomada de amostra	-	3
Dreno	-	6
Conexão/flange	-	15

Fonte: Mendes (2006)

As exceções ao monitoramento englobam:

- componentes continuamente sob vácuo;
- componentes em serviço com líquidos pesados;
- componentes inacessíveis;
- válvulas com menos de 3/4" ou 1.875 cm de tamanho nominal;
- válvulas que não são reguladas externamente;
- componentes que foram desenhados para não apresentar vazamentos (bombas com sistema duplo de selagem e barreira fluida a altas pressões etc).

De acordo com Coyler e Meyer (1991), *apud* por MATTOS (2000), a maior parte dos equipamentos e componentes possui algum tipo de sistema de vedação que impede o produto de vazar para fora do processo. Porém, em virtude das características desses sistemas, a vedação não é perfeita e permite que pequenas quantidades do produto escapem para a atmosfera. Sieggel (1997), *apud* MATTOS (2000) aponta que as emissões em um único equipamento são muito pequenas e às vezes insignificantes. No entanto, por causa do grande número de equipamentos pertencentes a um processo, essas emissões

são, normalmente, a maior fonte de emissão de COVs e correspondem a 50 ou 60% da emissão destas substâncias em uma unidade industrial.

A contribuição de cada tipo de equipamento pode variar, dependendo do tipo de processo, do projeto do equipamento e das práticas de manutenção empregadas na unidade. Algumas vezes essas emissões podem ser visualmente detectadas, porém, na maior parte dos casos, só são detectadas com o auxílio de instrumentos de detecção de vazamentos (MATTOS, 2000).

De acordo com o CCME a abordagem sugerida para controle de emissões fugitivas por ordem de prioridade é:

- prevenção;
- monitoramento para detecção de vazamentos; e
- reparo, o mais rápido possível;

3.3.1 Benefícios do monitoramento:

De acordo com o *Good Practice Guide 71 (GG71)* e estudos realizados por Muaibid e Ayadhi (s.d), os benefícios da identificação das emissões fugitivas e ações de medidas para redução das emissões levam, além de benefícios financeiros, aos ganhos que incluem:

- redução do consumo de solventes no processo;
- aumento da disponibilidade de material na unidade industrial;
- aumento da receita por meio da redução na perda de produtos;
- redução dos custos de manutenção;
- melhoria nas condições de trabalho;
- redução de odores;
- significativa contribuição para melhorar a qualidade do ar nos arredores das instalações industriais bem como da comunidade residencial próxima;
- melhoria nas esferas saúde, segurança e meio ambiente da indústria;
- redução dos riscos nas instalações e unidades vizinhas;
- melhoria da imagem ambiental da empresa;
- contribuição para a redução do crescimento do nível de ozônio, que é perigoso para a saúde humana;
- cumprimento das exigências legais ambientais.

Neste sentido, para atingir os benefícios da redução das emissões, uma variedade de métodos tem sido desenvolvidos. Alguns são adequados para detecção de vazamentos, outros para a estimativa anual de emissão ou ambos (*IMPEL*, 2000).

Numa unidade industrial a redução de emissões pode ser conseguida por meio da intensificação do monitoramento e manutenção de equipamentos e instalação de novos equipamento e acessórios que garantam menor taxa de emissão (*MATTOS*, 2000). A Tabela 3.3 apresenta critérios gerais para estimativa da eficiência de controle de emissões fugitivas conseguida com a modificação ou substituição de equipamentos/componentes de acordo com o Comitê de Fomento Industrial de Camaçari (*MENDES*, 2006).

Tabela 3.3 Eficiência do controle de emissões fugitivas

Equipamento/ componente	Modificação	Eficiência aproximada de controle (%)
Válvula	Substituição por válvula sem selo	100 ⁵
Bomba	Substituição por bomba sem selo	100 ⁶
	Coleta e envio das emissões fugitivas para um sistema fechado	90 ⁷
	Instalação de selo mecânico duplo com fluido de selagem a uma pressão maior que a do líquido bombeado	100
Compressor	Coleta e envio das emissões fugitivas para um sistema fechado	90 ⁶
	Instalação de selo mecânico duplo com fluido de selagem a uma pressão maior que a do gás comprimido	100
Válvula de alívio	Coleta e envio das emissões fugitivas para um sistema fechado	90 ⁷
	Instalação de disco de ruptura	100
Conexão para tomada de amostra	Amostragem em circuito fechado	100
Dreno	Instalação de um “cap”, de um “plug” ou de uma segunda válvula	100
Conexão/flange	Conexões soldadas	100

⁵ A eficiência diz respeito às emissões de rotina. Ocorrendo uma falha, equipamentos sem selo podem emitir, momentaneamente, grandes quantidades de poluentes.

⁶ Deve ser medida na prática. A eficiência global depende da eficiência de captura dos poluentes e da eficiência do equipamento de controle para onde eles estão sendo enviados.

⁷ A eficiência pode ser menor do que a de outros sistemas fechados porque, no caso de válvulas de alívio de pressão, o sistema tem que ser dimensionado para receber grandes e pequenas quantidades de material gasoso.

Fonte: Mendes (2006)

Os COVs representam um sério problema para a poluição do ar, uma vez que são emitidos por quase todas as fontes industriais, sob diversas formas. Sua minimização é recomendável também por motivos de segurança, além dos aspectos ambientais e de saúde ocupacional discutidos no capítulo anterior. De acordo com Souza (2004) vapores mais densos que o ar podem se concentrar em áreas mais baixas, conduzindo a uma explosão quando encontram uma fonte de ignição ou eletricidade estática.

3.4 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA DETECÇÃO DE VAZAMENTOS

De acordo com o *CCME*, a eficiência e a acurácia da detecção de vazamentos em uma unidade industrial depende de uma série de fatores. Cada um deles listados abaixo, tem um impacto no resultado de forma a aumentar ou diminuir o valor obtido no monitoramento:

- fator de resposta da espécie química ou da mistura sendo medida/monitorada;
- temperatura na qual o monitoramento está sendo executado;
- variáveis físicas associadas com o monitoramento do vazamento (pressão, tamanho do ponto de medida ou porosidade do componente que apresenta o vazamento);
- influência dos ventos durante o monitoramento;
- posição incorreta da sonda de monitoramento;
- interferência de outros pontos de vazamento nas proximidades que afetam os níveis que estão sendo monitorados;
- acesso aos componentes a serem monitorados;
- erros na calibração do instrumento;
- mau funcionamento do instrumento de medição;
- lentidão no tempo de resposta do instrumento de medição;
- escala de precisão do instrumento de medição;
- sondas com vazamento, sondas obstruídas, gotículas de óleo presentes nas sondas.

Além destes fatores, as taxas de emissão para a mesma fonte, mas em processos diferentes, podem variar significativamente (MATTOS, 2000).

3.5 A ABORDAGEM DOS CUSTOS NO MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS

Tradicionalmente as unidades tendem a ser guiadas por uma visão de curto prazo durante o processo de seleção de novos equipamentos. É aceitável que as atenções estejam voltadas para o custo inicial, porém é preciso levar em consideração as necessidades de monitoramento e manutenção ao longo da vida útil dos equipamentos, ou seja, os custos durante a operação são tão importantes quanto os custos iniciais (Spok, 1993 *apud* MATTOS, 2000). No entanto, na maioria dos casos, os verdadeiros custos não são apreciados, uma vez que muitos dos custos associados às emissões fugitivas são invisíveis (Figura 3.6) (ONATE, 2007).



Figura 3.6 As fontes e os custos das emissões fugitivas

Fonte: Adaptado de Onate (2007)

Os custos de monitoramento do equipamento variam de acordo com diferentes fatores. A frequência e o método do monitoramento são extremamente importantes. O custo para um monitoramento com analisador portátil pode ser considerado em torno de US\$ 6,00 por equipamento (MATTOS, 2000). Hoje, tem-se o Brasil, uma média de preços no valor de R\$ 20,00 por equipamento (dados do autor).

Além dos custos de monitoramento e manutenção, os custos para remoção e reinstalação também devem ser considerados. Nos casos em que a manutenção implica em perda de produção, os custos relativos a essa perda devem ser contabilizados dentro do custo de reparo. As modificações são onerosas e contribuem para a elevação do custo do

programa de redução de emissões. Neste sentido, é necessário buscar solução que garanta a redução da taxa de emissão ao menor custo possível (MATTOS, 2000).

A redução das emissões de COVs não traz benefícios apenas para o meio ambiente, mas também pode levar a melhores condições de trabalho, redução dos riscos de incêndio, além de representar economia de dinheiro para a indústria (IMPEL, 2000). Por exemplo, para uma unidade com 50,00 acessórios/equipamentos, a perda média anual econômica devido ao vazamento de acessórios é estimado em mais de US \$ 25.000 (ADKINS e EHLERS, 2009).

3.6 FATORES DE EMISSÃO E CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NO MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS

3.6.1 Fatores de emissão:

Os métodos comumente utilizados para estimar ou medir a quantidade total de emissões fugitivas de COVs em uma unidade industrial foram desenvolvidos a partir de dados coletados nos Estados Unidos pela EPA. Entre os métodos comumente utilizados para estimar emissões fugitivas com grande acurácia estão os fatores de emissão, que respaldam-se em taxas médias de emissão, padronizadas para cada tipo de equipamento, em diferentes condições (CCME, 1993; MATTOS, 2000). O número de componentes com vazamento e sem vazamento é multiplicado pelo fator de emissão apropriado para estimar a proporção total de emissão.

3.6.2 Correlações Matemáticas:

O emprego de correlações matemáticas para o cálculo de taxas de emissões fugitivas representa um nível de refinamento mais elevado do que os métodos empregados em fatores de emissão. As correlações relacionam o valor de concentração medido em cada equipamento à sua taxa de emissão por meio de funções matemáticas contínuas (Surprenant, 1990 e Schaich, 1991 *apud* MATTOS, 2000).

A EPA dispõe de um conjunto de equações geradas a partir de dados coletados em unidades industriais. Essas correlações representam as regressões dos dados de taxa de emissão versus concentração de diversos equipamentos em processos distintos (MATTOS, 2000).

A utilização destas correlações pressupõe dois fatos: primeiro - as equações somente relacionam os valores de concentração e taxas de emissão dentro da faixa de concentração dos dados que geraram as equações; logo, extrapolações não são aceitas.

Segundo - é necessário assumir valor zero-padrão de 8 ppm para equipamentos com concentração medida entre 0 e 8 ppm. Os valores de taxas de emissão associados ao valor zero-padrão de concentração refletem as emissões das fontes com valores de concentração entre 0 e 8 ppm . É importante destacar que as correlações apresentadas pela *EPA* foram feitas com base em dados de processos diversos e, por isso, representam o comportamento médio de cada fonte. Isso significa que na aplicação destas correlações na estimativa de emissões, os resultados devem ser encarados dentro de uma margem de erro. Comumente, o desenvolvimento de correlações específicas para cada processo leva a estimativas mais precisas do que aquelas feitas com as correlações da *EPA* (MATTOS, 2000).

Em trabalho publicado por Hassim *et al.* (2010), é possível verificar que as emissões estimadas apresentam resultados mais significativos (valores absolutos mais altos) do que as emissões que são medidas, conforme mostra a Figura 3.7 abaixo:

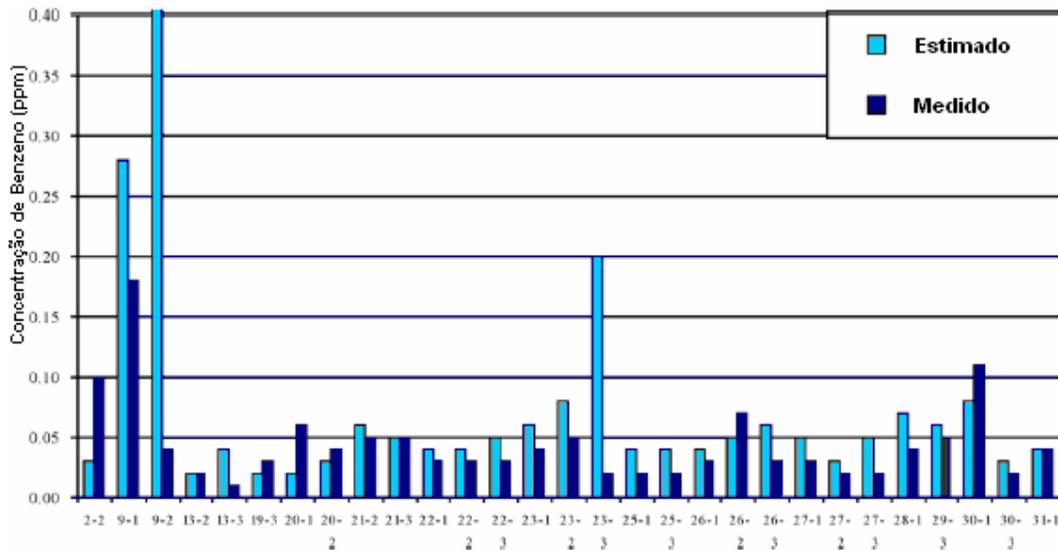


Figura 3.7 Comparação entre concentração local estimada e medida de benzeno em uma unidade industrial

Fonte: Adaptado de Hassim *et al.* (2010)

3.7 METODOLOGIA EPA PARA MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS

É importante para as indústrias identificar os perfis de COVs na atmosfera e as fontes de emissão para o desenvolvimento de um programa de controle (LUNG, 2007). Na implementação de um programa para monitoramento de emissões fugitivas as indústrias podem conhecer suas principais fontes de emissão, podendo, então, monitorá-las e, quando necessário, intervir em vazamentos, pois é de grande importância para uma empresa o conhecimento de todas as emissões que ocorrem em seu processo industrial.

Considerações Gerais:

A preparação para implementação de um programa de monitoramento de emissões fugitivas de COVs envolve a identificação das correntes com fluxo destas substâncias no processo e as fontes com potencial de vazamento.

O responsável pela unidade deve preparar um inventário de todos os equipamentos que apresentam potencial risco de vazamento; estas fontes devem ser categorizadas de acordo com o tipo (válvula, bomba, flange etc).

Os componentes devem ser monitorados levando em consideração as variáveis associadas com as detecções de vazamentos.

Usando o banco de dados gerado e aplicando os fatores apropriados e/ou correlações matemáticas, as emissões fugitivas de COVs são calculadas e/ou estimadas.

3.7.1 MÉTODO EPA 21

O método *EPA 21* descreve como fazer amostragens para detecção de vazamentos, como utilizar o equipamento de monitoramento (onde a sonda deve ser colocada e quanto tempo deve ficar no local para uma resposta máxima). Aborda métodos para calcular a legibilidade do instrumento, o tempo de resposta, a precisão e a calibração.

3.7.1.1 Aplicação

Aplica-se na determinação dos vazamentos de COVs em equipamentos de processo. As fontes de vazamento incluem, mas não estão limitados a: válvulas, flanges e outras conexões, bombas e compressores, dispositivos de alívio de pressão, processo de drenagem, sistemas de desgaseificação da vedação de válvulas e bombas, aberturas de vasos de acumulação, selos agitadores e selos de portas de acesso (*EPA*, 1986).

3.7.1.2 Definições

3.7.1.2.1 Gás de calibração

COV utilizado para ajustar a leitura do medidor. O gás (COV) de calibração é geralmente o composto de referência a uma concentração conhecida e aproximadamente igual à definição da concentração de vazamento.

3.7.1.2.2 Precisão de calibração

Grau de concordância entre as medições de um mesmo valor conhecido expresso como a percentagem relativa da diferença da média entre a concentração conhecida e as leituras do medidor para a concentração conhecida.

3.7.1.2.3 Definição de vazamento

É a concentração local de COV na superfície de uma fonte de vazamento que indica que uma emissão de COV (vazamento) está presente. A definição de vazamento é uma leitura do instrumento medidor com base em um composto de referência. Por exemplo, após aferição do instrumento com gás de calibração e estipulados o valor de base para vazamento, são feitas as medições em campo para identificação de componentes com vazamento.

3.7.1.2.4 Emissão não detectável

Concentração de COV local na superfície de uma fonte de vazamento, ajustada para a concentração COV local, que é menor do que 2,5 % da concentração especificada na definição de vazamento, que indica que uma emissão de COV (vazamento) não está presente. Por exemplo, caso seja atribuído o valor de 10,00 ppm na definição de vazamento, as fontes que apresentarem um resultado de monitoramento inferior a 0,25 ppm não serão consideradas fontes com vazamento.

3.7.1.2.5 Composto de referência

Espécie de COV selecionado como base da calibração do instrumento para a especificação da concentração de definição de vazamento.

3.7.1.2.6 Fator de resposta

Razão entre a concentração conhecida de um COV e a leitura observada quando medida esta mesma concentração utilizando um instrumento calibrado com um composto de referência especificado. Um exemplo para o cálculo do fator de resposta é apresentado no item 3.7.1.4.

3.7.1.2.7 Tempo de resposta

É o intervalo de tempo entre a primeira mudança na concentração de COV apresentada no instrumento medidor (ou seja, concentração maior do que 0 ppm) até o tempo necessário para atingir uma concentração que corresponderá a 90% de um valor final apresentado em leitura estável anterior. Por exemplo, feita uma primeira leitura estável com valor final de 100 ppm, deve-se medir o tempo necessário para que o instrumento medidor apresente uma leitura de 90 ppm; este será o tempo de resposta.

3.7.1.2.8 Gás Zero

Ar a menos de 10 partes por milhão por volume (ppmv) de COV.

3.7.1.2.9 Gás de Calibração

Para cada espécie de orgânicos a ser medida durante os monitoramentos de fontes individuais, deve-se obter ou preparar um padrão conhecido a uma concentração aproximadamente igual à definição de vazamento aplicável.

3.7.1.3 Coleta de amostra, preservação, armazenamento e transporte

Este item do método aborda instruções gerais sobre a etapa preparatória ao monitoramento conforme a seguir:

- o equipamento a ser utilizado no monitoramento deve ser iniciado de acordo com as instruções do fabricante, respeitando as instruções para o período de aquecimento recomendado e os ajustes preliminares;
- deve-se determinar um fator de resposta para cada composto que será medido, seja por ensaios ou fontes de referência antes de iniciar a medição;

- o equipamento deve ser calibrado com o composto referência; para isso, deve-se introduzir a mistura de gás de calibração no analisador para análise e registro de leitura. Introduzir o gás zero até que uma leitura estável seja atingida. Devem-se fazer três leituras alternando o gás de calibração e o gás zero. Em seguida, calcula-se o fator de resposta para cada repetição e a média do fator de resposta.

3.7.1.4 Cálculo do Fator de Resposta

De acordo com o método, os fatores de resposta para cada um dos COVs individuais a serem analisados devem ser inferiores a 10 salvo disposição contrária especificada em regulamento específico aplicável. Quando não há nenhum instrumento disponível que atenda a estas especificações quando calibrado com o COV de referência especificado na regulamentação aplicável, o instrumento disponível deve ser calibrado com um dos COVs a ser medido ou outro COV desde que o instrumento tenha um fator de resposta inferior a 10 para cada um dos COVs a serem medidos. Alternativamente, se os fatores de resposta estiverem disponíveis para os compostos de interesse para o instrumento ou tipo de detector a ser utilizado, a determinação do fator de resposta não é necessária.

A EPA, em seu *Handbook – control technique for fugitive emission from chemical process facilities* (1994) complementa as definições e métodos para o cálculo do fator de resposta conforme a seguir:

Quando um analisador é calibrado com um gás de referência, uma resposta equivalente não é obtida para outros gases uma vez que o analisador responde de forma diferente a compostos diferentes. O fator de resposta ajuda a quantificar como o analisador responde, de forma diferente, a cada composto; o fator de resposta é definido pela seguinte equação:

$$\text{Fator de resposta} = \frac{\text{Concentração atual do composto}}{\text{Concentração observada no detector}} \quad (3.1)$$

Exemplo:

Concentração atual: 1,000 ppmv
 Leitura do instrumento: 3,000 ppmv
 Fator de resposta: 0,33

Um fator de resposta 1,0 significa que a leitura do instrumento é idêntica a da concentração atual da substância química na amostra gasosa. Um alto fator de resposta resulta em uma leitura do instrumento que é proporcionalmente menor do que a atual concentração. Um alto fator de resposta, por outro lado, significa que o instrumento não está detectando um composto muito bem.

Se o limite permitido pela legislação é 10,000 ppmv (observado), por exemplo, o uso de um instrumento com um fator de resposta de 10 para as substâncias químicas específicas poderia registrar uma concentração atual de 100,000 ppmv. Ao mesmo tempo, o uso de um instrumento com um fator de resposta igual a 0,1 indicaria que o limite permitido de 10,000 ppmv teria sido excedido quando a atual concentração seria apenas 1,000 ppmv. Fatores típicos de resposta variam de 0,1 a 40. Quanto mais baixo o fator de resposta, mais sensível é o instrumento para um tipo específico de composto orgânico (EPA, 1994).

De acordo com o Método EPA 21, apenas instrumentos com um fator de resposta menor do que 10 para os compostos orgânicos monitorados devem ser utilizados para a detecção de vazamentos.

3.7.1.5 Teste de Precisão de Calibração

O Teste de Precisão da Calibração deve ser concluído antes de se colocar o analisador em serviço e em intervalos subsequentes de 3 meses ou no próximo uso do equipamento. Deve-se fazer um total de três medições alternando a utilização do gás zero e o gás de calibração, anotando os resultados para calcular a diferença média algébrica entre os resultados medidos e os valores conhecidos. Esta diferença da média deve ser dividida pelo valor conhecido de calibração e multiplicado por 100 para expressar a precisão da calibração como uma porcentagem. A precisão da calibração deve ser igual ou até 10% menor do que o valor do gás de calibração.

Exemplo: teste de calibração utilizando um gás de calibração preparado na faixa de 100 ppm de um COV.

Concentração de COV no gás de calibração: 100 ppm.

Concentração de COV no gás zero (isento de contaminação): 2 ppm.

Medição 1 gás de calibração: 98,00 ppm.

Medição 1 do gás zero: 0,00 ppm.

Medição 2 gás de calibração: 99,00 ppm.

Medição 2 do gás zero: 1,00 ppm.

Medição 3 gás de calibração: 99,00 ppm.

Medição 3 do gás zero: 1,00 ppm.

Média das leituras do gás de calibração: 98,66.

Valor de calibração conhecida do gás: 100,00 ppm.

Precisão de calibração: $(98,66 / 100,00) \times 100 = 98,66\%$.

3.7.1.6 Teste do tempo de resposta

O teste de tempo de resposta é necessário antes de colocar o instrumento em serviço. Se uma modificação do sistema de bombeamento ou de fluxo é feita de forma a alterar o tempo de resposta do equipamento, um novo teste é necessário antes de sua utilização. O gás zero deve ser introduzido no analisador por meio da sonda até que a leitura do medidor esteja estabilizada. Neste momento, deve-se alternar rapidamente para o gás de calibração especificado e medir o tempo necessário para atingir 90% do valor obtido na última leitura estável. Esta sequência deve ser repetida três vezes, sendo registrados os resultados obtidos. Com base nas informações, calcula-se o tempo médio de resposta. Este tempo de resposta deve ser igual ou inferior a 30 segundos.

3.7.1.7 Calibração do instrumento

Após o período de aquecimento adequado e procedimento de calibração interno zero, introduzir o gás de calibração na sonda de amostragem do instrumento. Ajustar a leitura do instrumento de forma que este corresponda ao valor do gás de calibração. Se a leitura do medidor não pode ser ajudada para o valor adequado, isso indica um mau funcionamento do aparelho.

3.7.1.8 Procedimento para monitoramento dos equipamentos:

O método define dois tipos de monitoramento:

Tipo I: Definição de vazamento baseado na concentração.

Tipo II: Emissões não Detectáveis.

3.7.1.8.1 Tipo I:

Neste monitoramento a sonda deve ser colocada em contato com a superfície de interface do componente onde o vazamento pode ocorrer. A sonda deve percorrer toda a interface, enquanto observa-se a leitura do instrumento. Ao detectar uma leitura máxima,

lentamente deve-se mover a sonda próxima a este ponto até que a leitura no instrumento medido seja obtida de forma estável. A sonda deve ficar posicionada neste local num tempo correspondente a duas vezes o tempo de resposta do instrumento. Sendo encontrado um valor maior do que o especificado na definição de vazamento, este deve ser registrado e reportado.

Exemplos de aplicação desta técnica geral para tipos de equipamentos específicos são:

3.7.1.8.1.2 Válvulas

A fonte mais comum de vazamento de válvulas é a vedação próxima à haste (Figura 3.8). A sonda deve ser colocada na interface da haste, percorrendo sua circunferência para realização do monitoramento.

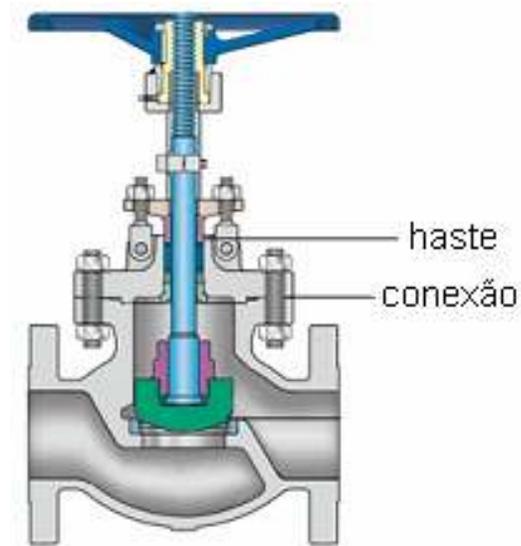


Figura 3.8 Desenho do corte de uma válvula

Fonte: adaptado de <http://www.wenzhou-valves.com/globe-Valve.html>

3.7.1.8.1.3 Flanges e outras conexões

Colocar a sonda na borda exterior da interface flange-gaxeta (Figura 3.9) e percorrer a circunferência do flange para realização do monitoramento.

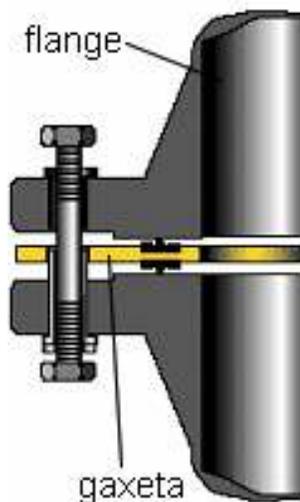


Figura 3.9 Desenho do corte de um flange/conexão

Fonte: adaptado de

http://www.westcoastcorrosion.com/Materials/Advance%20Products/flange_insulating_gaske_t_kits.htm

3.7.1.8.1.4 Bombas e compressores

Realizar um movimento transversal circunferencial na superfície exterior do eixo da bomba (Figura 3.10) ou no eixo do compressor e interface da vedação. Se a fonte é um eixo de rotação, posicione a entrada da sonda no espaço de 1 cm da vedação do eixo-interface para o monitoramento. Se o modelo impede uma volta transversal completa na periferia do eixo, deve-se realizar o monitoramento em todos os pontos acessíveis. Devem ser verificados todos os pontos onde possa ocorrer emissão fugitiva.

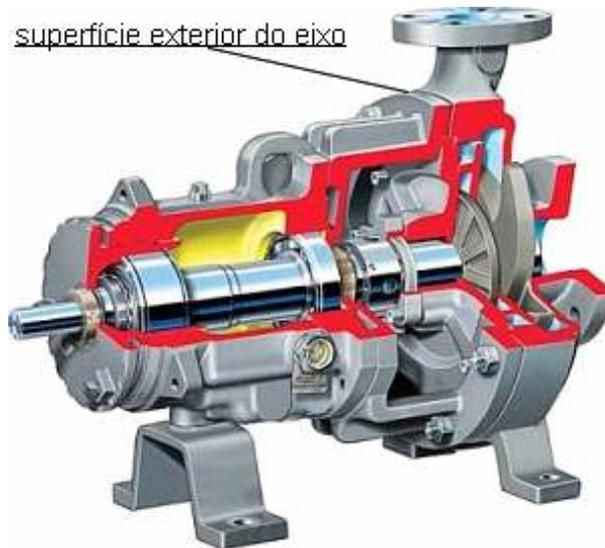


Figura 3.10 Desenho do corte de uma bomba

Fonte: adaptado de http://www.amboretto.com.br/br/div_tecnologia1.htm

3.7.1.8.1.5 Válvulas de alívio

A configuração da maior parte destes dispositivos impede a amostragem na interface do assento de vedação. Para os dispositivos equipados com uma extensão fechada, coloque a entrada da sonda aproximadamente no centro da área de escape para a atmosfera (Figura 3.11).

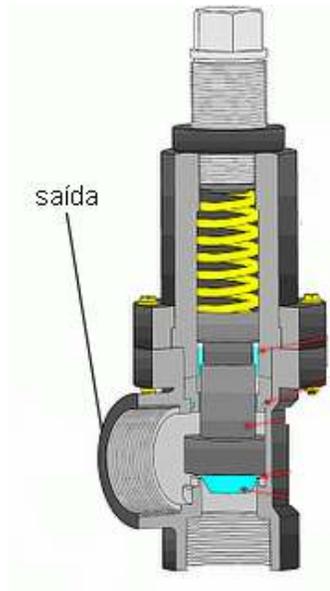


Figura 3.11 Desenho do corte de uma válvula de alívio

Fonte: adaptado de <http://webwormcpt.blogspot.com.br/2008/01/useful-documents-related-to-pressure.html>

3.7.1.8.1.6 Drenos

Para drenos abertos, a sonda deve ser direcionada aproximadamente no centro da área aberta para a atmosfera. Para drenos cobertos, a sonda deve ser colocada na superfície da interface da tampa para realização de um movimento periférico transversal.

3.7.1.8.1.7 Linhas “abre-fecha” ou válvulas

Direcionar a sonda aproximadamente no centro da abertura para a atmosfera.

3.7.1.8.1.8 Sistema de desgaseificação de selos e vents

Colocar a entrada da sonda aproximadamente no centro da abertura para a atmosfera.

3.7.1.8.1.9 Porta de acesso de selos

Colocar a entrada da sonda na superfície da interface de vedação da porta para realização de um movimento periférico transversal.

3.7.1.8.2 Tipo II:

Neste monitoramento determina-se a concentração ambiente local de COV em torno da fonte de emissão movendo-se a sonda aleatoriamente à montante e à jusante a uma distância de 1-2 metros da fonte. Se alguma interferência existir nesta determinação, devido a uma emissão ou vazamento próximo, a concentração local de COV no ambiente pode ser determinada a distâncias menores da fonte, mas em nenhum caso, a distância deve ser inferior a 25 centímetros. Em seguida, passa-se a sonda na superfície da fonte e determina-se a concentração conforme descrito para o Tipo I. A diferença entre estas concentrações determina se há ou não alguma emissão detectável. Os resultados devem ser registrados e reportados. Para aqueles casos em que a regulamentação exige a instalação de um dispositivo específico ou que *vents* especificados são conduzidos ou canalizados para um dispositivo de controle, a existência destas condições deve ser confirmada visualmente.

Exemplos de aplicação desta técnica geral para tipos de equipamentos específicos são:

3.7.1.8.2.1 A bomba ou selos compressores

Se aplicável, determinar o tipo de vedação do selo. Realizar um levantamento da concentração ambiente de COV da área e determinar se existem emissões detectáveis como descrito no Tipo I.

3.7.1.8.2.2 Sistema de desgaseificação de selos e vents e dispositivos de descompressão

Se aplicável, observar se existe ou não canalização ou tubulação. Além disso, determinar se quaisquer fontes existem na canalização ou tubulações onde as emissões poderiam ocorrer à montante do dispositivo de controle (válvula). Se a canalização ou tubulação existe e não são encontradas fontes onde as emissões poderiam ocorrer para a atmosfera à montante do dispositivo de controle, então é assumido que nenhuma emissão detectável existe. Se houver fontes na canalização ou tubulação onde as emissões possam ocorrer, deve-se realizar o monitoramento conforme especificado para o Tipo I. A Figura 3.12 ilustra a identificação de fontes de emissão em uma tubulação e em um tanque

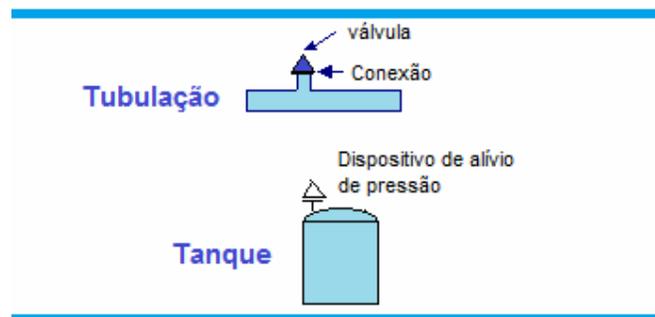


Figura 3.12 Ilustração de tubulação e tanque com fontes de emissão

Fonte: elaboração própria (2012)

3.7.1.8.3 Procedimento alternativo de triagem

Um procedimento de triagem baseado na formação de bolhas em uma solução de sabão que é pulverizada sobre uma potencial fonte de vazamento pode ser usado para as fontes que não têm partes continuamente em movimento, que não possuem temperaturas de superfície superiores ao ponto de ebulição ou inferior à ponto de congelamento da solução de sabão, que não tem áreas abertas para a atmosfera ou que não apresentem evidências de vazamento de líquido. Fontes que apresentem estas condições devem ser analisadas utilizando a técnica descrita para os Tipos I e II.

Aplicar uma solução de sabão sobre a potencial fonte de vazamento. A solução de sabão pode ser comprada ou preparada utilizando detergente concentrado e água. Um pulverizador de pressão ou frasco de compressão podem ser utilizados para distribuir a solução. Observar os locais de potencial vazamento e verificar se as bolhas são formadas. Se não for observada formação de bolhas, é assumido que a fonte não têm emissões ou vazamentos detectáveis. Se é observada formação de bolhas, a técnica descrita para os Tipos I e II deve ser utilizada para determinar se um vazamento existe ou se a fonte possui emissões detectáveis.

3.7.1.9 Critério de Desempenho e Avaliação dos detectores portáteis de COVs

Um instrumento portátil normalmente é utilizado para detectar as emissões fugitivas de COVs a partir de fontes individuais. O tipo de detector não é especificado, mas ele deve atender às especificações e critérios de desempenho a seguir:

- o detector de COV deve ser sensível à presença dos compostos orgânicos voláteis a serem analisados. Detectores que podem atender a esta especificação incluem, mas

não estão limitados a: oxidação catalítica, ionização por chama, absorção por infravermelho e foto-ionização;

- o analisador deve ser capaz de medir a concentração de vazamento especificada no regulamento (ou seja, 10.000 ppm/volume ou "sem limite detectável");
- a escala do analisador deve ser legível para $\pm 2,5$ % da concentração especificada na especificação de vazamento;
- o analisador deve ser equipado com uma bomba de modo que um fluxo contínuo da amostra seja fornecido em uma proporção de fluxo constante nominal entre 0,10 e 3,0 litros por minuto quando a sonda está equipada com um tampão de lã de vidro ou filtro, que podem ser utilizados para evitar entupimento do instrumento;
- o analisador deve ser equipado com uma sonda ou extensão de sonda que não exceda 6,4 milímetros de diâmetro;
- o analisador deve ser intrinsecamente seguro para operação em atmosferas explosivas para que sejam evitadas situações de risco ou acidentes.

3.8 CRIAÇÃO DE UM PROGRAMA DE MONITORAMENTO DE EMISSÕES FUGITIVAS

As informações a seguir visam à instrução das etapas a serem seguidas para a criação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas e são baseadas em experiência própria na implantação deste tipo de programa em uma Indústria Química:

3.8.1 Estudo do Processo Produtivo

Por meio do estudo do processo produtivo com o apoio da área técnica, deve-se definir as correntes que serão objetos do programa para fins de cadastramento e monitoramento das mesmas. O critério de definição das correntes/linhas objeto do estudo são todas aquelas onde passam gases cuja composição possui COVs a uma concentração mínima de 5%.

3.8.2 Cadastramento das Fontes de Emissão

Para cada fonte cadastrada, deve-se inserir informações a respeito do TAG (identificação do componente), tipo de fonte/componente (agitador, bomba, válvula, flange, conexões etc), localização, diâmetro, tipo de fonte e serviço (gás-G, Vapor-V, Líquido Leve-LL, Líquido Pesado-LP).

3.8.3 Elaboração dos Fluxogramas em CAD dos Sistemas Objetos de Monitoramento

Os fluxogramas de engenharia, nesta etapa do trabalho, são redesenhados em CAD destacando-se as linhas e os equipamentos com as correntes objetos de monitoramento. As fontes monitoráveis são “tagueadas” sequencialmente para fins de controle. Nesta etapa, podem-se omitir ou não detalhes como linhas de vapor, água de serviço, ar de serviço etc por não se tratar do objeto do trabalho (monitoramento de linhas onde passam COVs).

3.8.4 Visita de campo para elaboração dos roteiros de monitoramento

Nesta etapa, a partir dos fluxogramas elaborados, devem-se realizar visitas de campo para identificação e reconhecimento das fontes e elaboração do roteiro para a etapa de monitoramento.

3.8.5 Monitoramento de Campo

Com o roteiro de campo definido, deve-se proceder ao monitoramento das fontes no campo (Figura 3.13), com as medições sendo realizadas à distância de 1,0 cm das interfaces de vazamento e ao longo da periferia dos componentes/fontes, conforme recomendado pelo método *EPA 21*.



Figura 3.13 Monitoramento de campo com MiniRAE 3000 – Detector de vapores orgânicos (OVA - *Organic Vapour Analyzer*)

Fonte: www.gaiambiental.com.br

3.8.6 Utilização de Software específico para um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas

Após o monitoramento, os dados coletados são lançados no software específico, como por exemplo, o DÉFI© comercializado pela empresa canadense SNCLavalin (Figura 3.14) que gerencia as informações para o Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas a ser implantado, este software efetua os cálculos conforme metodologia estabelecida no *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates* da EPA.

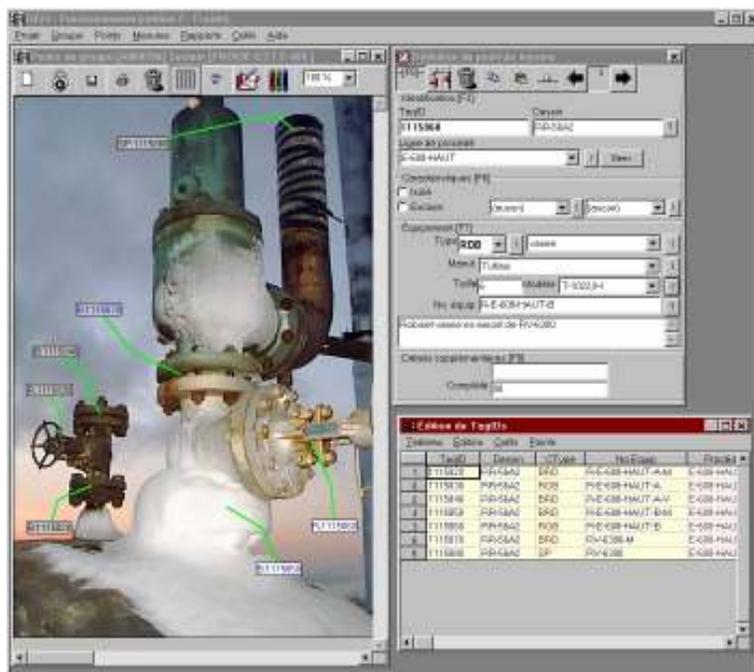


Figura 3.14 Interface do Software DÉFI© da empresa SNCLavalin

Fonte: Allard (2010)

3.8.7 Cálculo das Emissões

3.8.7.1 Cálculo das Emissões – Equações de Correlação

As Equações de Correlação da EPA é o método preferencial quando os valores reais do monitoramento de campo estão disponíveis. Este método envolve a utilização dos valores registrados em campo utilizando as equações de correlação, com as quais se prevê o índice de emissão de massa com base no valor de triagem (IMPEL, 2000)

As equações de correlação da *EPA* podem ser utilizadas para estimar as emissões quando o valor ajustado para a triagem (definição de vazamento) não é o valor que representa o limite superior de detecção do equipamento ou um valor que representa o limite mínimo de detecção do equipamento (*IMPEL*, 2000). Para o cálculo das emissões das fontes monitoradas são utilizadas as equações de correlação da *EPA* de acordo com o tipo de equipamento/componente e do tipo de serviço (gás/vapor ou Líquido Leve ou Líquido Pesado). O valor da medição na fonte (em ppm) é utilizado nas equações conforme a seguir (Tabela 3.4) para obtenção do valor final de emissão fugitivas de COV em kg/h/fonte para monitoramento com detecções superiores a 0 ppm; as taxas de emissão zero padrão (Tabela 3.5) são utilizadas apenas quando o valor de monitoramento encontrado é igual a 0 ppmv.

Tabela 3.4 Equações de correlação *EPA* para a Indústria de Transformação
(Química Orgânica Sintética)

Equipamento / Componente	Equação de Correlação (kg/h/fonte)
Válvulas: gases	$1,87 \times 10^{-6} \times (VM)^{0,873}$
Válvulas: Líquidos leves	$6,41 \times 10^{-6} \times (VM)^{0,797}$
Bombas: Líquidos leves	$1,90 \times 10^{-5} \times (VM)^{0,824}$
Flange/Conexão	$3,05 \times 10^{-6} \times (VM)^{0,885}$

VM: valor da medição na fonte

Fonte: *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates* (EPA, 1995)

Tabela 3.5 Taxas de Emissão Zero Padrão *EPA* para a Indústria de Transformação
(Química Orgânica Sintética)

Equipamento / Componente	Taxa de Emissão Zero Padrão (kg/h/fonte)
Válvulas: gases	$6,6 \times 10^{-7}$
Válvulas: Líquidos leves	$4,9 \times 10^{-7}$
Bombas: Líquidos leves	$7,5 \times 10^{-6}$
Flange/Conexão	$6,1 \times 10^{-7}$

Fonte: *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates* (EPA, 1995)

Um exemplo da utilização das equações de correlação e de Taxa Emissão Zero Padrão é apresentado abaixo (IMPEL, 2000):

Exemplo 1:

Tipo de Equipamento: Bomba, líquidos leves.

Horas de Operação: 8.760 horas.

Valor de monitoramento: 20 ppmv.

Equação de Correlação: $1,90 \times 10^{-5} \times (VM)^{0,824} = 1,90 \times 10^{-5} \times (20)^{0,824} = 2,24 \times 10^{-4} \text{ Kg/h.}$

Emissão de COVs: $2,24 \times 10^{-4} \text{ Kg} \times 8.760 = 2,0 \text{ Kg.}$

Exemplo 2:

Tipo de Equipamento: Bomba, líquidos leves.

Horas de Operação: 8.760 horas.

Valor de monitoramento: 0 ppmv.

Taxa Emissão Zero Padrão: $7,5 \times 10^{-6} \text{ kg/h/fonte.}$

Emissão de COVs = $7,5 \times 10^{-6} \times 8.760 = 0,066 \text{ kg.}$

3.8.7.2 Cálculo das Emissões – Fatores de Emissão

O método de cálculo de emissões por meio a utilização de Fatores de Emissão (Tabela 3.6) é comumente utilizado para calcular as emissões quando os dados de monitoramento não estão disponíveis, por exemplo, no caso de novas instalações, fontes inacessíveis e que representam perigo no monitoramento. A emissão é calculada utilizando as médias de fatores de emissão específicos. Neste caso, os seguintes dados das unidades devem estar disponíveis: número e tipo de componentes (válvulas, conectores etc), características (gás, líquido leve etc, percentual de COVs nas linhas) e tempo que o componente estará sem serviço.

Tabela 3.6 Fatores de Emissão *EPA* para a Indústria de Transformação
(Química Orgânica Sintética)

Equipamento / Componente	Serviço	Fator de emissão médio (kg/h/fonte)
Válvula	Gás	0,00597
	Líquido Leve	0,00403
	Líquido pesado	0,00023
Selo de Bomba	Líquido leve	0,0199
	Líquido pesado	0,00862
Selo de Compressor	Gás	0,228
Válvula de Alívio	Gás	0,104
Flange/Conexão	Todos	0,00183

Fonte: *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates* (EPA, 1995)

De acordo com o *Leak for Equipment Leak Emission Estimates* da EPA, a cálculo das emissões é dado da seguinte maneira (Equação 3.1):

$$\text{Emissão de COVs: } (N_c) \times (FE) \times (FCOV) \times (H) \text{ (Equação 3.1)}$$

Onde

Nc: nº componentes

FE: fator de emissão

FCOV: fração de COV na linha

H: horas de operação

Exemplo:

Tipo de Equipamento: Selo de Bomba, líquidos leves.

Número de componentes: 15.

Fator de Emissão: 0,0199 kg/h/fonte.

Fração de COV na linha: 0,80.

Horas de Operação: 8.760 horas.

Emissão de COVs: $(15) \times (0,0199) \times (0,80) \times (8.760)$: 2,09 Kg

3.8.8 Relatório e Fluxograma de Vazamento

Com base na definição de vazamento adotada, um *software* específico é capaz de gerar um relatório com todas as fontes que apresentaram vazamentos com base na alimentação específica levantada para cada fonte (tipo de fontes, fonte monitorada ou não monitorada e valor encontrado, em ppm, durante monitoramento). O relatório deve ser encaminhado para a área de manutenção juntamente com os fluxogramas do processo que também sinalizam as fontes com vazamento detectadas durante o monitoramento.

3.8.9 Manutenção de fontes que apresentaram vazamento

Em função dos problemas ambientais e ocupacionais causados pela emissão contínua de COVs à atmosfera, após apresentação dos resultados e fontes com emissão destas substâncias químicas, a área de manutenção deve agir com reparos o quanto antes.

3.8.10 Remonitoramento de fontes

Uma vez tendo sido reparadas as fontes que apresentaram vazamento de COVs, o remonitoramento faz-se necessário para atestar a eficácia do reparo e garantir a eliminação/redução das emissões detectadas.

As técnicas empregadas para o monitoramento de emissões fugitivas são importantes ferramentas utilizadas para a prevenção e eliminação deste tipo de emissão. O monitoramento, no entanto, exige mão de obra disponível que conheça a metodologia empregada neste tipo de rastreamento, bem como de pessoal disponível para o estudo dos fluxogramas de processo para determinação das correntes com 5% ou mais de percentual de COVs em sua composição. Em um primeiro momento e a curto prazo o valor empregado neste trabalho pode apresentar-se alto, no entanto, deve-se sempre ter em mente os ganhos a longo prazo pela não perda de materiais para o ambiente e pela manutenção da imagem do setor industrial como agente consciente da minimização dos danos causados por seus processos.

CAPÍTULO 4: CONSIDERAÇÕES ACERCA DOS ASPECTOS ENVOLVIDOS NAS EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs

4.1: ASPECTOS LEGAIS E AMBIENTAIS

Conforme exposto anteriormente, as emissões fugitivas de COVs têm sido fonte de preocupação em países norte-americanos como Estados Unidos e Canadá, além da comunidade europeia e alguns estados brasileiros como Rio de Janeiro e Bahia. No entanto, no Brasil, apesar da sua relevância, as emissões fugitivas de COVs não são sistematicamente monitoradas e reguladas pelo governo e entidades que possuem a missão de monitorar e proteger o meio ambiente, não havendo padrão de qualidade do ar para emissões fugitivas na legislação brasileira.

Pode-se citar, neste contexto, Programa de Atuação Responsável da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), iniciativa da indústria química brasileira e mundial destinada a demonstrar seu comprometimento voluntário na melhoria contínua de seu desempenho em saúde, segurança e meio ambiente, não faz referência à coleta de dados de indicadores do setor industrial no Rio de Janeiro, por exemplo, acerca deste tipo de monitoramento.

A indústria química é um grande consumidor de solventes orgânicos que, devido à sua grande volatilidade, emitem COVs para atmosfera causando impactos para o meio ambiente por serem precursores da formação de ozônio troposférico, para a saúde humana causando doenças respiratórias, por exemplo, além de representarem perda de matérias-primas e produtos em processos. Nesse sentido, para que sejam mitigados os impactos negativos causados pela emissão de COVs, é fundamental que sejam conhecidas suas fontes e taxas de emissão, bem como as concentrações dos mesmos no ar ambiente.

Tanto para as regulamentações legais quanto para os protocolos de cooperação (Tabela 4.1) para redução das emissões desta classe de substâncias que foram identificadas neste trabalho, não está claro se os níveis estabelecidos para controle de emissões fugitivas de COVs foram estabelecidos com base em níveis seguros para o meio ambiente e para a saúde humana simultaneamente, uma vez que cada local e requisitos legais aplicáveis apresentam níveis limites distintos para emissões fugitivas de COVs.

Tabela 4.1 Comparação entre regulamentações e padrões de emissão

REQUISITO	LOCALIDADE								
	BRASIL			UNIÃO EUROPÉIA					ESTADOS UNIDOS
	Rio de Janeiro	Bahia	Uberlândia	Bélgica	Dinamarca	Alemanha	Holanda	Suécia	Estados Unidos
Item de Licença Ambiental	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
Legislação Específica	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO	SIM
Requisito legal aplicável	NÃO	Portaria CRA 5210 Portaria IMA nº 12.064	Decreto 10847	Diretiva 94/63/CEE	Diretiva 1999/13/CE	Diretiva 1999/13/CE <i>TA-Luft</i>	Diretiva 1999/13/CE	Diretiva 1999/13/CE	DIVERSAS (VER CAP. 3, ITEM 2.1.2)
Acordo	NÃO	NÃO	NÃO	CLRTAP	CLRTAP	CLRTAP	<i>KWS programme 2000</i> CLRTAP	CLRTAP	CLRTAP
Guia para Monitoramento	NÃO	Guia para o Programa de Controle de Emissões Fugitivas do Pólo Industrial de Camaçari	NÃO	<i>Difuse VOC Emissions</i>	<i>Difuse VOC Emissions</i>	- <i>Difuse VOC Emissions</i> - VDI 3479 - VDI 3790 - VDI-4285 - VDI-211/4210 - VDI-2440:	<i>Difuse VOC Emissions</i>	<i>Difuse VOC Emissions</i>	LDAR

Fonte: elaboração própria

Acredita-se que, em função das diferenças de condições climáticas de um país ou estado para outro, uma emissão de 500 ppm, por exemplo, não tem o mesmo efeito na química da atmosfera de uma região quando comparada a outra. A qualidade do ar, neste caso, vai depender de fatores meteorológicos como temperatura, umidade, velocidade e direção dos ventos, por exemplo. Soma-se a isso a particularidade da composição e tipo de COV utilizado em diferentes unidades industriais.

Vale ressaltar que as regulamentações determinam limites legais de COVs sem estabelecer limites específicos para cada espécie destas substâncias. Sendo assim, não leva em consideração a reatividade e tempo de meia-vida distintos dos compostos orgânicos, e com isso, os diferentes potenciais para formação de ozônio troposférico. Um limite de emissão do 1,3-Butadieno não apresenta o mesmo impacto se estabelecemos o mesmo limite de emissão para o etano, pois estas substâncias apresentam reatividades

muito distintas entre si e, por isso, formam ozônio troposférico, por exemplo, em diferentes proporções.

Outro ponto a ser levantado para este trabalho é a dificuldade para estabelecer país e/ou estado com limites de emissões mais restritivos, uma vez que os critérios adotados por cada regulador são distintos entre si e, em alguns casos, estabelecidos por operações ou atividades.

Alguns países desenvolveram diretrizes para o licenciamento e fiscalização das emissões fugitivas. No entanto, a maioria não possui legislação e/ou normas dedicadas ao tema. De uma forma geral, requisitos específicos bem como a prática de relatar as emissões fugitivas anuais ainda não é comum.

4.2: ASPECTOS TÉCNICOS

Existem dificuldades técnicas inerentes ao monitoramento de emissões fugitivas, as dificuldades podem ser diversas: operacional, de disponibilidade de mão de obra, de acesso às fontes etc. No Brasil, por exemplo, não existe nenhuma literatura consolidada para monitoramento e mensuração de emissões fugitivas, nem mesmo padrão estabelecido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), devendo o setor industrial, se necessário, buscar uma fonte de consulta internacional.

A implantação de um programa de monitoramento de emissões fugitivas demanda, normalmente, um tempo de uma semana para levantamento de fontes em campo, com a identificação de aproximadamente 2.500 fontes por um técnico com experiência. Após este levantamento, o fator limitante que influenciará no grau de precisão das emissões é a determinação da composição dos solventes que passam pelas correntes objetos de estudo. Caso não seja possível determinar as composições das correntes (% de COVs), pode-se assumir o monitoramento para 100% de COVs nas linhas, o que acaba majorando os valores finais.

Outro ponto relevante neste assunto são as emissões totais de COVs que levam em consideração tanto as emissões calculadas/medidas quanto as emissões estimadas. Neste cenário, muitas vezes, como mostrado em estudos realizados por Hassin *et al.* (2010), as emissões estimadas apresentam valores absolutos de emissão bem maiores do que as emissões calculadas. Dentro deste contexto, uma emissão de milhões de toneladas de COVs atmosféricos pode não representar a realidade da unidade industrial. A utilização de um OVA representa uma técnica de medição que permite realizar uma estimativa das concentrações de um vazamento por meio de utilização de equações de correlação, que devem ser previamente conhecidas, portanto, não é uma medição direta.

A comparação entre o Método *EPA 21* e o Guia para o Programa de Controle de Emissões Fugitivas do COFIC para metodologia de cálculo de emissões fugitivas, único guia de referência nacional encontrado neste trabalho, constata que este único método encontrado no Brasil tem como referência a utilização dos padrões e técnicas norte-americanos. Atribui-se este fato ao pioneirismo dos Estados Unidos em legislações acerca da proteção do ar.

De um modo geral, independentemente da magnitude de um processo industrial, que envolva emissões por falhas mecânicas dos equipamentos de vedação devido ao seu desgaste mecânico e/ou folgas de conexão, as emissões fugitivas tornam-se representativas dentro da produção que envolva utilização de substâncias orgânicas com potencial de risco de exposição deste material, que, portanto, devem ser monitoradas e controladas.

Na maioria destes processos não é possível estabelecer uma relação de igualdade entre as entradas de matérias-primas e saídas de produtos e subprodutos. Isso ocorre porque os processos envolvem perdas e, conseqüentemente, emissões. Neste sentido, reforça-se a necessidade deste tipo de monitoramento.

4.3: ASPECTOS ECONÔMICOS

Quando se fala na implantação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas o primeiro obstáculo em que se esbarra é o financeiro, pois a implementação e manutenção do programa pode representar um custo elevado para a empresa, principalmente se esta possui um processo produtivo complexo com uma infinidade de correntes e pontos de emissão. Outro fator crítico é a periodicidade com que se deve executar o monitoramento. O INEA, por meio de condicionantes específicas de licenças de operação, por exemplo, solicita um monitoramento/ação semestral. Uma adaptação da árvores de decisões proposta pelo *Canadian Association of Petroleum Producers (CAPP)* (Figura 4.1) pode ser útil na tomada de decisões que envolvam cumprimento de requisitos legais, operação e custos em um programa de monitoramento.

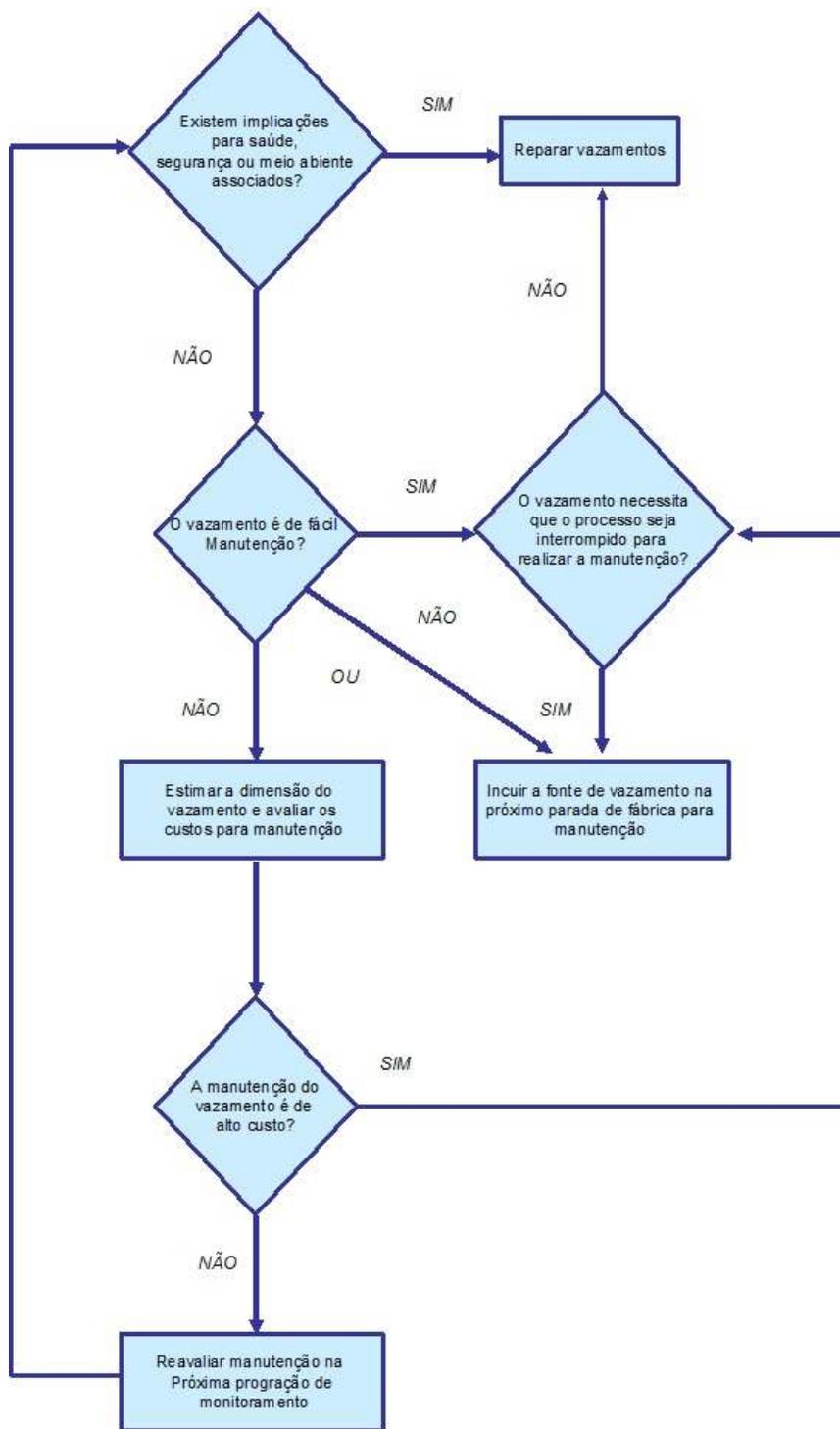


Figura 4.1 Árvore de decisões para um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas

Fonte: adaptado do CAPP (2007)

A curto prazo, os custos serão consideráveis para a instalação industrial, no entanto, de acordo com informações levantadas em capítulo anterior, a longo prazo, a implantação deste programa representa ganhos financeiros pela não perda de produtos voláteis no processo. Soma-se a isso, o fato de estar alinhado aos conceitos de Produção Mais Limpa, que corrobora para uma imagem ambientalmente correta da Indústria Química.

CONCLUSÕES

Mediante os dados levantados neste trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões:

- É reconhecida a necessidade de redução dos impactos que as atividades industriais causam no meio ambiente se todos os setores (governo, indústria e sociedade) desejam um contínuo desenvolvimento global sustentável para as futuras gerações;
- a implementação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas, embora os grandes custos associados, auxilia na segurança da unidade industrial além de contribuir para a saúde dos funcionários e comunidade em torno das instalações, bem como contribui para eficiência de um processo industrial pela não perda de produtos.
- utilização de estratégias de prevenção devem ser preferenciais às ações de correção, controle e reparo para emissões de COVs na atmosfera;
- no Brasil, estudos mais apurados sobre emissões fugitivas de COVs, bem como o seu controle em nível industrial são bastante escassos;
- no Brasil não existe uma legislação específica que trate sobre do tema emissões fugitivas de COVs ou outra classe de substância química;
- os estados norte-americanos são os pioneiros em legislações sobre controle de poluição atmosférica, incluindo as oriundas de emissões fugitivas de COVs e possuem metodologia mundialmente conhecida que serve de referência base, inclusive para a União Européia, segundo maior grupo em termos de controle mundial de emissões fugitivas.
- o monitoramento e quantificação de emissões fugitivas de COVs são ferramentas importantes para o controle de tais emissões uma vez que permitem determinar a situação da indústria e, desta forma, estar em conformidade legal.

Sugestões para estudos futuros:

Sugere-se a realização de um estudo de caso com vistas à:

- Verificação da eficácia da implementação de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas por meio da comparação nas mesmas condições em um processo industrial da quantidade de COVs (solventes) utilizadas nas operações industriais antes do programa;
- verificação de pontos com maior incidência de emissões e adoção de metodologia para estudo da causa raiz das mesmas;
- comparação dos resultados de emissões calculadas e emissões estimadas;
- estabelecer uma comparação financeira entre custos empregados na implementação e na manutenção de um Programa de Monitoramento de Emissões Fugitivas e perda de materiais voláteis no processo a longo prazo.

REFERÊNCIAS

ADKINS, Michael e EHLERS, Pete. Control Fugitive Emissions. Power Engineering, Estados Unidos, fev. 2008. Disponível em: <<http://www.power-eng.com/articles/print/volume-113/issue-2/features/control-fugitive-emissions.html>> Acesso em: 06 mar. 2012.

ALLARD, J. Controle das Emissões. 2010

ALMEIDA, Alberto. Recuperação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos no processo de produção de tubos fotorreceptores orgânicos. Dissertação de Mestrado do Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/dissertacoes/dis_alberto_o_de_almeida.pdf> Acesso em: 04 mar. 2012.

ALVIM, Débora et. al., A. Estudo de compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 6, n. 2, jun. 2011, p. 189-196. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522011000200013&script=sci_arttext> Acesso em: 04 mar. 2012.

AMBORETTO BOMBAS LTDA. Desenho do corte de uma bomba. Altura: 7,65cm, Largura: 3,38cm, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: <http://www.amboretto.com.br/br/div_tecnologia1.htm>. acesso e 09 ago. 2012.

ANDRADE, Marta et al. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. Química Nova, v. 25, n. 6B, nov. 2002. p. 1117-1131. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000700013&script=sci_arttext> Acesso em: 06 mar. 2012.

ASSUNÇÃO, Rogério. Avaliação das emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) em operações de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo. 2003. Monografia (Especialização) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_rogerio_s_de_assuncao.pdf> Acesso em: 04 mar. 2012. (Fora de ordem alfabética)

BRUXELAS. Jornal Oficial das Comunidades Europeias - Directiva 1999/13/CE do Conselho de 11 de Março de 1999 relativa às limitações das emissões de compostos orgânicos voláteis da utilização de solventes orgânicos em certas actividades e instalações, 1999.

CAPP - Canadian Association of Petroleum Producers (CAPP). Management of Fugitive Emissions at Upstream Oil and Gas Facilities. Disponível em: <<http://www.capp.ca/getdoc.aspx?DocId=116116&DT=PDF>>. Acesso em 10 ag. 2012.

CAMADAS DA TAERRA. Camadas da Terra. Altura: 11,99 cm, Largura: 10,69, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: < Figura 1.2 Camadas da Terra. Disponível em: <<http://meteorologia.tripod.com/camadas.html>>. Acesso em: 21 ago. 2012.

CAVALCANTI, Paulina. Modelo de Gestão da Qualidade do Ar – Abordagem corretiva e preventiva. 2010. Tese (Doutorado) – Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/paulina_maria.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2012.

CASSARETT, L. J. e DONULLS, J. K. Casarett and Doull's Toxicology – The Basic Science of Poisons. Estados Unidos: McGraw-Hill, 2008.

CHAMBERS, A. K. et al. Direct Measurement of Fugitive Emissions of Hydrocarbons from a Refinery. Journal of Air & Waste Management Association, 58, p. 1047-1056, 2008. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18720654>>. Acesso em 10 fev. 2012.

CHEMICAL & PROCESS TECHNOLOGY. Desenho do corte de uma válvula de alívio. Altura: 8,28cm, Largura: 4,24cm, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: <http://webwormcpt.blogspot.com.br/2008/01/useful-documents-related-to_pressure.html>. acesso e 09 ago. 2012.

CHILCOTT, R. R. Benzene, Toxicological Overview. Disponível em: <http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947391801>. Acesso em: 05 mar. 2012.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. Environmental Code of Practice for the Measurement and Control of Fugitive VOC Emissions from Equipment Leaks. Canadá, 1993, 44 p. Disponível em < http://www.ccme.ca/assets/pdf/pn_1106_e.pdf>. Acesso em 05 mar. 2012

DRAGO, J. Containing Fugitive Emissions- Practical Ways to Seal valve stems and prevent unwanted emissions. Chemical Engineering, p43-46, 2010a. Disponível em: < www.garlock.com/download.php?obj_id=840 >. Acesso em 02 ago. 2012.

DRAGO, J. Enhanced Leak Detection and Repair Programs for the Chemical Processing Industries. Garlock Sealing Technologies, out. 2010b. p. 01-06. Disponível em: <www.garlock.com> Acesso em: 06 mar. 2012.

ELLIS, B. S. Developments in fugitive emission legislation - USA and Europe. Sealing Technology, n. 28, p. 10-12, 1996. Disponível em: < <http://lib.tkk.fi/Diss/2010/isbn9789526030951/article5.pdf>>. Acesso em 01 nov. 2011.

EPA - Environmental Protection Agency. Method 21: Determination of volatile organic compounds leaks. Estados Unidos, 1986, 16 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-21.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2012.

EPA - Environmental Protection Agency. Control Techniques for Fugitive Emission From Chemical Process Facilities. Estados Unidos, 1994, 196 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r93005/625r93005.pdf>>. Acesso em 05 mar. 2012

EPA - Environmental Protection Agency. Protocol for equipment leak emissino estimates, 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnchie1/efdocs/equiplks.pdf>>. Acesso em 05 mar. 2012

EPA - Environmental Protection Agency. Leak Detection and Repair, a Best Practice Guide. Estados Unidos, 2007, 52 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oecaerth/resources/publications/assistance/ldarguide.pdf>>. Acesso em 01 ago. 2012

FARRWEST ENVIRONMENTAL SUPLLY, INC. MiniRAE 3000 – Detector de vapores orgânicos (OVA - *Organic Vapour Analyzer*). Altura: 6,12cm, Largura: 6,12cm, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: <<http://www.farrwestenv.com/PID.htm>>. acesso e 30 mar. 2012.

GAIA AMBIENTA – Monitoramento de campo com MiniRAE 3000 - Detector de vapores orgânicos (OVA - *Organic Vapour Analyzer*). Altura: 7,62cm, Largura: 11,63cm, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: <<http://www.gaiaambiental.com.br>>. acesso e 31 mar. 2012.

GG71 - Good Practice Guide 71. Cost-effective Reduction of Fugitive Solvens Emissions, 1997. Disponível em: <<http://infohouse.p2ric.org/ref/23/22095.pdf>>. Acesso em 06 mar. 2012.

GG429 - Good Practice Guide 71. Cost-effective Solvent management, 2010. Disponível em: <<http://www.docstoc.com/docs/25907017/Envirowise-GG429-Blank-worksheet>>. Acesso em 31 jul. 2012.

GIODA, A. & GIODA, F. R. A influência da qualidade do ar nas doenças Respiratórias. Revista Saúde e Ambiente. Helth and Environment Journal, v. 7, n 1, p. 15-23, 2006. Disponível em: < <http://periodicos.univille.br/index.php/RSA/article/viewFile/81/127>>. Acesso em 02 fev. 2012.

GOMES, M. J. M. Ambiente e pulmão. J Pneumol, v. 28, n. 5, p. 261-269, 2002. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/jpneu/v28n5/a04v28n5.pdf>>. Acesso em 20 nov. 2011.

HASSIM, M. H., PÉREZ, A. L. e HURME, M. Estimation of chemical concentration due to fugitive emissions during chemical process design. Process Safety and Environmental Protection, n. 88, p. 173-184, 2010. Disponível em: <<http://lib.tkk.fi/Diss/2010/isbn9789526030951/article5.pdf>>. Acesso em 20 nov. 2011.

IMPEL - The European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law Diffuse VOC emissions. Netherlands, 2000. Disponível em: <http://193.219.133.6/aaa/Tipk/tipk/4_kiti%20GPGB/53.pdf>. Acesso em 06 mar. 2012.

JENKIN, M. E. & CLEMITSHAW, K. C. Ozone and other secondary protochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. Atmospheric

Environment, n. 34, p. 2499-2527, 2000. Disponível em: <<http://data2.xjlas.ac.cn:81/UploadFiles/sdz/cnki/%E5%A4%96%E6%96%87/ELSEVIER/eviro%20risk%20assessment/220.pdf>>. Acesso em 02 dez. 2011.

JUNQUEIRA, T. L. et al. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em campinas-SP. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica. 2005.

Disponível em:

<<http://www.feq.unicamp.br/~cobegic/tEa15.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2011.

KHAN, F. I e GHOSHAL, A. K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, n. 13, p. 527–545, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423000000073>>. Acesso em 10 nov 2011.

KERR, A. S et al. Notas sobre poluição do Ar-III. Ano? Disponível em: http://www.fap.if.usp.br/~akerr/texto_ozonio.pdf>. Acesso em 18/ nov. 2011.

KLIMONT, Z. et. al., Interim Report. Estimating Costs for Controlling Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources in Europe: 2000. Laxenburg: 2000. 7 4p. Disponível em: <<http://www.iiasa.ac.at/Admin/PUB/Documents/IR-00-051.pdf>>. Acesso em 01 abr. 2012.

KRÓL, S et. al. Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gás analyzers. Trends in Analytical Chemistry, vol. 29, n. 9, p. 1092-1100, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993610001597>>. Acesso em 01 mar. 2012.

LISBOA, H. M & KAWANO, M. Monitoramento de Poluentes Atmosféricos. Controle da Poluição Atmosférica, cap.4, n. 1, p. IV-2 - IV-5, 2007. Disponível em: <<http://www.lcgar.ufsc.br/site/data/uploaded/file/Controle%20de%20Polui%C3%A7%C3%A3o%20Atmosf%C3%A9rica/Cap%204%20Monitoramento%20da%20QUALIDADE%20DO%20AR.pdf>>. Acesso em 10 fev. 2012.

LIU et al. Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan. Science of the Total Environment, n. 398, p. 154-163, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18448149>>. Acesso em 20 mar. 2012.

LUNG, et al. VOC concentration profiles in an ozone non-attainment area: a case study in an urban and industrial complex metroplex in southern Taiwan. Atmospheric Environment, n. 41, p. 1848-1860, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231006010879>>. Acesso em: 15 fev. 2012.

MATTOS, M. V. Controle de Emissões Fugitivas em Válvulas e Bombas. 2000. Monografia (Especialização) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_mauro_v_de_mattos.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2012.

MØLHAVE, L. Organic compounds as indicators of air pollution. *Indoor Air*, v. 13, n 6, p. 12-19, 2003. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1034/j.1600-0668.13.s.6.2.x/abstract?systemMessage=Wiley+Online+Library+will+be+disrupted+on+15+September+from+10%3A00-12%3A00+BST+%2805%3A00-07%3A00+EDT%29+for+essential+maintenance>>. Acesso em mar 04. 2012

MENDES, Mauro. Guia para o programa de controle de emissões fugitivas (PCEF) do pólo industrial de camaçari – Bahia. *Rev. 3*, Mai. 2006

MÖGELA, I et al. The aromatic volatile organic compounds toluene, benzene and styrene induce COX-2 and prostaglandins in human lung epithelial cells via oxidative stress and p38 MAPK activation. *Toxicology*, n. 289, p. 28-37, 2011. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21801798>>. Acesso em 04 mar. 2012.

MUAIBID & AYADHI. Fugitive Emission Monitoring Program Study. Disponível em: <<http://unpan1.un.org/intradoc/groups/public/documents/arado/unpan020865.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2012.

MUSTAFA, M. G. Biochemical Basis of Ozone Toxicity. *Free Radical Biology & Medicine*, v. 9, p. 245-126, 1990. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/089158499090035H>>. Acesso em 04 mar. 2012.

ONATE, A. The effects of sealing materials on elimination of fugitive emissions. *Material and Design*, n. 29, p.533-538, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306907000040> >. Acesso em 01 mar. 2012.

PADHY, P. K & VARSHNEY, C. K. Emission of volatile organic compounds (VOC) from tropical plant species in Índia. *Chemosphere*, n. 59, p. 1643-1653, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505001876>>. Acesso em 04 mar. 2012.

PIRES, D. O. Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua contribuição para a poluição na região metropolitana do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado) – Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/dopires.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2012.

PORTUGAL. Decreto n.º 20/2004 de 20 de agosto de 2004. Protocolo à Convenção de 1979 sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância Relativo à Redução da Acidificação, Eutrofização e Ozônio Troposférico. *Diário Oficial da República. Portugal*, n. 196, p. 5457-5518, 2004.

PREZOTTI, P. R & TRESMONDI, A. C. C. L. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis de uma indústria petroquímica: tanques e emissões fugitivas. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, v. 3, n 2, p. 58-72, 2006. Disponível em: < <http://189.20.243.4/ojs/engenhariaambiental/viewarticle.php?id=56>>. Acesso em 14 ago. 2012.

RAO, B. P. S. et. al., Estimating Fugitive Budget of Volatile Organic Carbon (VOC) in a Petroleum Refinery. *Environmental Contaminatin and Toxicology*, v. 75, n 1, p. 127-134,

2005. Disponível em: < <http://www.deepdyve.com/lp/springer-journals/estimating-fugitive-emission-budget-of-volatile-organic-carbon-voc-in-gA0fv2GJUJ>>. Acesso em 15 ago. 2012.

ROCHA, J. C. et. al., Introdução à Química Ambiental. Brasil: Bookman, 2004.

SCHIRMER, W. N & RUDNIAK, A. Avaliação das emissões gasosas de diferentes tipos de combustíveis utilizados e seus impactos ambientais. Tecno-lógica, v. 13, n. 1, p. 25-34, 2009. Disponível em: <<http://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/viewFile/839/696>>. Acesso em 21 ago. 2012.

SOUZA, K. R. P. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia. Dissertação de Mestrado do Mestrado do Programa de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2002. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000271555&fd=y>>. Acesso em 21 ago. 2012.

SOUZA, A. M. Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões - tanque. Dissertação de Mestrado do Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil. 2004. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/dissertacoes/dis_angela_m_de_souza.pdf>. Acesso em 06 mar. 2012.

SCHIRMER, W. N. Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono “cup-stacked” (CSCNT) na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de correntes gasosas. Santa Catarina. Trabalho de qualificação de doutorado - Programa de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <http://www.lcgar.ufsc.br/site/data_uploaded/file/Teses%20de%20Doutorado/Tese%20completa%20-%20Waldir.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2012.

UNECE - *United Nations Economic Commission for Europe*. Disponível em < <http://www.unece.org/env/lrtap/30anniversary.html>>. Acesso em: 12 ago. 2012

UNIÃO EUROPEIA. Directiva 94/63/CEE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Dezembro de 1994 relativa controle das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) resultantes do armazenamento de gasolinas e da sua distribuição dos terminais para as estações de serviço, 1994.

ZHEIJIANG HOASTAR VALVE CO., LTDA. Desenho de uma válvula. Altura: 7,95cm, Largura: 7,44cm, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: <<http://www.wenzhou-valves.com/globe-Valve.html>>. acesso em 09 ago. 2012.

WEST COAST CORROSION PREVENTION LTDA. Desenho de um flange/conexão. Altura: 8,28cm, Largura: 4,24cm, 300dpi, Formato bitmap. Disponível em: <http://www.westcoastcorrosion.com/Materials/Advance%20Products/flange_insulating_gasket_kits.htm>. acesso em 09 ago. 2012.

(ANEXO 1)

**SUBSTÂNCIAS DO SETOR DE FABRICAÇÃO DE
PRODUTOS QUÍMICOS ORGÂNICOS SINTÉTICOS**

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Acenafteno	83329
Acetal	105577
Acetaldeído	75070
Acetamida	60355
Acetanilida	103844
Ácido acético	64197
Anidrido acético	108247
Acetoacetanilida	102012
Acetona	67641
Acetona cianidrina	75865
Acetonitrila.	75058
Acetofenona	98862
Acroleína	107028
Acrilamida	79061
Ácido acrílico	79107
Acrilonitrila	107131
Adiponitrila	111693
Alizarina	72480
Alquil antraquinonas	008
Álcool alílico	107186
Cloreto de alila	107051
Cianeto de alila	109751
Ácido aminofenol sulfônico	0010
p-Aminophenol	123308
Anilina	62533
Hidrocloreto de anilina	142041
o-Anisidina	90040
Antraceno	120127
Antraquinona	84651
Azobenzeno	103333
Benzaldeído	100527
Benzeno	71432
Ácido benzenodissulfônico	98486
Ácido benzenosulfônico	98113
Benzil	134816
Ácido benzílico	76937

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Ácido benzóico	65850
Benzoína.	119539
Benzonitrila	100470
Benzofenona	119619
Benzotricloreto	98077
Cloreto de benzoíla	98884
Acetato de benzila	140114
Álcool.benzílico	100516
Benzoato de benzila	120514
Cloreto de benzila	100447
Dicloreto de benzila	98873
Bifenila	92524
Bisfenol A	80057
Bis (clorometil) éter	542881
Bromobenzeno	108861
Bromofórmio	75252
Bromonaftaleno	27497514
1,3-Butadieno	106990
1,4-Butanodiol	110634
n-Acrilato de butila	141322
1,3-Butileno glicol	107880
Butirolactona	96480
Caprolactama	105602
Carbaril	63252
Carbazol	86748
Dissulfeto de carbono	75150
Tetrabrometo de carbono	558134
Tetracloroeto de carbono	56235
Tetrafluoreto de carbono	75730
Cloral	75876
Ácido cloroacético	79118
2-Cloroacetofenona	532274
p-Cloroanilina	106478
Clorobenzeno	108907
2-Cloro-1,3-butadieno (Cloropreno)	126998
Clorodifluoretano	25497294

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Clorodifluormetano	75456
Clorofórmio	67663
Cloronaftaleno	25586430
m-Cloronitrobenzeno	121733
o-Cloronitrobenzeno	88733
p-Cloronitrobenzeno	100005
m-Clorofenol	108430
o-Clorofenol	95578
p-Cloroenol	106489
m-Clorotolueno	108418
o-Clorotolueno	95498
p-Clorotolueno	106434
Clorotrifluormetano	75729
Crriseno	218019
m-Cresol e ácido cresílico	108394
o-Cresol e ácido cresílico	95487
p-Cresol e ácido cresílico	106445
Cresóis e ácidos cresílicos (mistos)	1319773
Crotonaldeído	123739
Cumeno	98828
Ácido cianoacético	372098
Cicloexano	110827
Cicloexanol	108930
Cicloexanona	108941
Cicloexilamina	108918
Ciclooctadienos	29965977
Decahidronaftaleno	91178
1,4-Diacetóxi-2-Buteno	0012
Hidrocloreto de diaminofenol	137097
Dibromometano	74953
Dicloroanilina (isômeros mistos).	27134276
p-Diclorobenzeno	106467
m-Diclorobenzeno	541731
o-Diclorobenzeno	95501
Diclorobenzidina	91941
(3,3[Prime]-).	

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Diclorodifluormetano	75718
1,2-Dicloroetano (DCE)	107062
(Dicloreto de etileno)	
Dicloroetil éter (bis(2- cloroetil) éter cloroetil) éter).	111444
1,2-Dicloroetano	540590
2,4-Diclorofenol	120832
1,3-Dicloropropeno	542756
Diclorotetrafluoretano	1320372
3,4-Dicloro-1-buteno	760236
1,4-Dicloro-2-buteno	764410
2,2[prime]-Dietanolamina	111422
Iminodietanol	
Dietil sulfato	64675
Dietilamina	109897
2,6-Dietilanilina	579668
Dietileno glicol	111466
Dietileno glicol dibutil éter	112732
Dietileno glicol dietil éter	112367
Dietileno glicol dimetil éter	111966
Acetato de dietileno glicol monobutil éter	124174
Dietileno glicol monobutil éter	112345
Acetato de dietileno glicol monoetil éter	112152
Dietileno glicol monoetil éter	111900
Dietileno glicol monoexil éter	112594
Acetato de dietileno glicol monometil éter	629389
Dietileno glicol monometil éter	111773
Ácido dihidróxibenzóico (Ácido resorcílico)	27138574
3,3[prime]- Dimetilbenzidina	119937
Dimetil éter	115106
N,N-Dimetilformamida	68122
1,1-Dimetilhidrazina	57147
Dimetil sulfato	77781
Dimetil tereftalato	120616
Dimetilamina	124403
2-Dimetilaminoetanol	108010

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
N,N [prime] dimetilaniлина	121697
Dinitrobenzenos	25154545
2,4-Dinitrofenol	51285
2,4-Dinitrotolueno	121142
1,4-Dioxano (1,4-Dióxido de etileno)	123911
1,3-Dioxolane	646060
Difenil metano	101815
Óxido de difenila	101848
Difenil tiouréia	102089
Difenilamina	122394
Dipropileno glicol	110985
Di-o-toliguanidina	97392
Ácido dodecanodióico	693232
Dodecilbenzeno (ramificado)	123013
Dodecilfenol (ramificado)	121158585
Dodecilaniлина	28675174
n-Dodecilbenzeno	121013
Dodecilfenol	27193868
Epiclorigrina (1-cloro-2,3- epóxiopropano)	106898
Etanolamina	141435
Acrilato de etila	140885
Etilbenzeno	100414 I
Cloreto de etila (Cloroetano)	75003
Cloroacetato de etila	105395
Etilamina	75047
N-Etilaniлина	103695
o-Etilaniлина	578541
Etilcelulose	9004573
Cianoacetato de etila	105566
Carbonato de etileno	96491
Dibrometo de etileno (Dibromoetano)	106934
Etileno glicol	107211
Diacetato de etileno glicol	111557
Etileno glicol dibutil éter	112481
Etileno glicol dietil éter (1,2-dietóxietano)	629141
Etileno glicol dimetil éter	110714

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Etileno glicol monoacetato	542596
Etileno glicol monobutil éter acetato	112072
Etileno glicol monobutil éter	111762
Etileno glicol monoetil éter acetato	111159
Etileno glicol monoetil éter	110805
Etileno glicol monoexil éter	112254
Etileno glicol monometil éter acetato	110496
Etileno glicol monometil éter	109864
Etileno glicol monoetil éter	002
Etileno glicol monofenil éter	122996
Etileno glicol monopropil éter	2807309
Óxido de eteno	75218
Etilenodiamina	107153
Ácido etilen diaminatetracético (EDTA)	60004
Etilenimina (Aziridina)	151564
2-Etilhexil acrilato	103117
Fluoranteno	206440
Formaldeído	50000
Formamida	75127 I
Ácido fórmico	64186
Ácido fumárico	110178
Glutaraldeído	111308
Gliceraldeído	367475
Glicerol	56815
Glicina	56406
Glioxal	107222
Hexaclorobenzeno	118741
Hexaclorobutadieno	87683
Hexacloroetano	67721
1,4-Hexadieno	592450
Hexametenotetramina	100970
Hexano	110543
1,2,6-Hexanotriol	106694
Hidroperóxido de cumeno	80159
Hidroquinona	123319
Hydróxiadipaldeído	141311

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Acrilato de isobutila	106638
Isobutileno	115117
Isoforona	78591
Isoforona nitrila	0017
Ácido isoftálico	121915
Isopropilfenol	25168063
Anidrido maléico	108316
Hidrazida maléico	123331
Ácido málico	6915157
Ácido metanílico	121471
Ácido metacrílico	79414
Metanol	67561
Metionina	63683
Acetato de metila	79209
Acrilato de metila	96333
Brometo de metila (Bromometano)	74839
Cloreto de metila (Clorometano)	74873
Metil etil cetona (2-Butanona)	78933
Formiato de metila	107313
Metil hidrazina	60344
Metil isobutil carbinol	108112
Metil isobutil cetona (Hexona)	108101
Isocianato de metila	624839
Metil mercaptana	74931
Metacrilato de metila	80626
Metil fenil carbinol	98851
Metil ter-butil éter	1634044
Metilamina	74895
N-Metilanilina	100618
Metilciclohexano	108872
Metilciclohexanol	25639423
Metilciclohexanona	1331222
Cloreto de metileno (Diclorometano)	75092
Metileno dianilina (4,4[prime]-isômero)	101779
Metileno difenil diisocianato (MDI)	101688
α -Metiliononas	79696

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Metilpentinol	77758
α -Metilestireno	98839
Naftaleno	91203
Ácido α -Naftaleno sulfônico	85472
Ácido β -Naftaleno sulfônico	120183
α -Naftol	90153
β -Naftol	135193
Ácido 1-Naftolsulfônico	567180
Ácido 1,4-Naftilamina sulfônico	84866
Ácido 2,1-Naftilamina sulfônico	81163
1-Naftilamina	134327
2-Naftilamina	91598
m-Nitroanilina	99092
o-Nitroanilina	88744
o-Nitroanisol	91236
p-Nitroanisol	100174
Nitrobenzeno	98953
1-Nitronaftaleno	86577
p-Nitrofenol	100027
o-Nitrofenol	88755
2-Nitropropano	79469
Nitrotolueno (todos os isômeros)	1321126
o-Nitrotolueno	88722
m-Nitrotolueno	99081
p-Nitrotolueno	99990
Nitroxileno	25168041
Nonilbenzeno (ramificado)	1081772
Nonilfenol	25154523
Octeno-1	111660
Octilfenol	27193288
Paraformaldeído	30525894
Paraldeído	123637
Pentaclorofenol	87865
Pentaeritritol	115775
Ácido peracético	79210
Perclorometil mercaptana	594423

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Fenantreno	85018
p-Fenetidina	156434
Fenol	108952
Fenolftaleína	77098
Ácido fenolsulfônico (todos os isômeros)	1333397
Ácido fenil antranílico (todos os isômeros)	91407
p-Fenilenodiamina	106503
Floroglucinol	108736
Fosgênio	75445
Ácido ftálico	88993
Anidrido ftálico	85449
Ftalimida	85416
Ftalonitrila	91156
β-Picolina	108996
Piperazina	110850
β-Propiolactona	57578
Propionaldeído	123386
Ácido propiônico	79094
Carbonato de propeno	108327
1,2-Dicloropropano	78875
Propileno glico	57556
Propileno glicol monometil éter	107982
Óxido de propeno	75569
Pireno	129000
Piridina	110861
p-terc-Butil tolueno	98511
Quinona	106514
Resorcinol	108463
Ácido salicílico	69727
Metóxido de sódio	124414
Fenato de sódio	139026
Stilbeno	588590
Estireno	100425
Ácido succínico	110156
Succinonitrila	110612
Ácido sulfanílico	121573

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Sulfolane	126330
Ácido tartárico	526830
Ácido tereftálico	100210
Anidrido tetrabromoftálico	632791
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95943
1,1,2,2-Tetracloroetano	79345
Tetracloroetileno (Percloroetileno)	127184
Anidrido tetracloroftálico	117088
Chumbo tetraetila	78002
Tetraetileno glicol	112607
Tetraetileno pentamina	112572
Tetrahidrobenzaldeído	100505
Tetrahidrofurano	109999
Tetrahidronaftaleno	119642
Anidrido tetrahidroftálico	85438
Tetrametileno diamina	110601
Tetrametiletilenodiamina	110189
Chumbo tetrametila	75741
Tolueno	108883
2,4-Tolueno diamina	95807
2,4-Tolueno diisocianato	584849
Tolueno diisocianatos (mistura)	26471625
Ácido tolueno sulfônico	104154
Cloreto de toluenosulfonila	98599
o-Toluidina	95534
2,4,6-Tricloroanilina	634935
1,2,3-Triclorobenzeno	87616
1,2,4-Triclorobenzeno	120821
1,1,1-Tricloroetano	71556
1,1,2-Tricloroetano	79005
Tricloroetileno	79016
Triclorofluormetano	75694
2,4,5-Triclorofenol	95954
1,1,2-Trichloro (1,2,2-) trifluoretano	76131
Trietanolamina	102716
Trietilamina	121448

Nome	Nº do Chemical Abstracts Service (CAS)
Trietileno glicol	112276
Trietileno glicol dimetil éter	112492
Trietileno glicol monoetil éter	112505
Trietileno glicol monometil éter	112356
Trimetilamina	75503
Trimetilcicloexanol	933482
Trimetilcicloexanona	2408379
Trimetilcicloexilamina	34216347
Trimetilolpropano	77996
2,2,4-Trimetilpentano	540841
Tripropileno glicol	24800440
Acetato de vinila	108054 II
Cloreto de vinila (Cloroetileno)	75014
Vinil tolueno	25013154
4-Vinilciclohexeno	100403
Cloreto de vinilideno	75354 .
N-2- Vinil pirrolidona	88120
Xantatos	140896
Ácido Xilenossulfônico.	25321419
Xilenos	1330207
m-Xileno	108383
o-Xileno	95476
p-Xileno	106423
Xilenóis (Mistos)	1300716
Xilideno	1300738

(ANEXO 2)

POLUENTES TÓXICOS DO AR (PTAs) E FATORES DE AJUSTE

POLUENTES TÓXICOS DO AR (PTAs)

POLUENTE	Nº do CAS ⁽²⁾	Fator de ajuste ⁽³⁾
Acetaldeído	75070	1
Acetamida	60355	1
Acetato de vinila	108054	1
2-Acetilaminofluoreno (*)	53963	100
Acetofenona	98862	1
Acetonitrila	75058	1
Ácido acrílico	79107	1
Ácido clorídrico	7647010	1
Ácido clororoacético	79118	1
Ácido fluorídrico	7664393	1
Acrilamida (*)	79061	10
Acrilato de etila	140885	1
Acrilonitrila (*)	107131	10
Acroleína (*)	107028	100
Anidrido ftálico	85449	1
Anidrido maléico	108316	1
4-Aminobifenil	92671	1
Anilina	62533	1
o-Anisidina	90040	1
Antimônio e seus compostos	-	1
Arsênio e seus compostos(*)	-	100
Asbestos (*)	1332214	100
Aziridina (Etilenimina) (*)	151564	100
Benzeno (*)	71432	10
Benzidina (*)	92875	1000
Benzotricloreto	98077	1
Berílio e seus compostos (*)	-	10
Bifenila	92524	1
Bifenilas policloradas(PCBs)	1336363	1
Bis(clorometil)éter (*)r	542881	1000
Bis(2-etilexil)ftalato(DEHP)	117817	1
Brometo de metila(Bromometano)	74839	1
Brometo de vinila	593602	1
Bromofórmio	75252	1
1,3-Butadieno(*)	106990	10
Cádmio e seus compostos (*)	-	10
Captan	133062	1
Carbaril	63252	1
Catecol	120809	1
Chumbo e seus compostos	-	1
Cianamida cálcica	156627	1
Cianetos	-	1

POLUENTES TÓXICOS DO AR (PTAs) (Continuação)

POLUENTE	Nº do CAS ⁽²⁾	Fator de ajuste ⁽³⁾
Clorambem	133904	1
Clordane (*)	57749	100
Cloreto de alila	107051	1
Cloreto de benzila	100447	1
Cloreto de dimetil carbamoila (*)	79447	100
Cloreto de etila(Cloroetano)	75003	1
Cloreto de metila(Clorometano)	74873	1
Cloreto de metileno(Diclorometano)	75092	1
Cloreto de vinila (*)	75014	10
Cloro	7782505	1
2-Cloroacetofenona (*)	532274	100
Clorobenzeno	108907	1
Clorobenzilato	510156	1
Clorofórmio	67663	1
Clorometil metil éter (*)	107302	10
Cloropreno	126998	1
Cobalto e seus compostos	-	1
Compostos Orgânicos Policíclicos(COPs) ⁽⁴⁾	-	1
o-Cresol	95487	1
m-Cresol	108394	1
p-Cresol	106445	1
Cresóis/ácido cresílico(isômeros e mistura)	1319773	1
Cromo e seus compostos (*)	-	100
Cumeno	98828	1
2,4-D(sais e ésteres)	94757	1
DDE	3547044	1
Diazometano (*)	334883	10
Dibenzofurano (*)	132649	10
Dibromoetano (*)	106934	10
1,2-Dibromo-3-cloropropano (*)	96128	10
Dibutilftalato	84742	1
1,4-Diclorobenzeno(p-Diclorobenzeno)	106467	1
3,3-Diclorobenzideno	91941	1
1,1-Dicloroetano	75143	1
1,2-Dicloroetano	107062	1
1,1-Dicloroetileno(Cloreto de vinilideno)	75354	1
Dicloroetil éter (*)	111444	10
1,2-Dicloropropano	78875	1
1,3-Dicloropropeno	542756	1
Diclorvos	62737	1
Dietanolamina	111422	1
Dietilanilina	121697	1

POLUENTES TÓXICOS DO AR (PTAs)(Continuação)

POLUENTE	Nº do CAS ⁽²⁾	Fator de ajuste ⁽³⁾
1,2-Difenilhidrazina (*)	122667	10
Dimetil aminoazobenzeno	60117	1
3,3'-Dimetilbenzidina	119937	1
Dimetilformamida	68122	1
Dimetilftalato	131113	1
1,1-Dimetil hidrazina	57147	1
3,3-Dimetóxi benzidina	119904	1
2,4-Dinitrofenol	51285	1
4,6-Dinitro-o-cresol, e seus sais	534521	1
2,4-Dinitrotolueno	121142	1
1,4-Dioxano	123911	1
Dissulfeto de carbono	75150	1
Emissões de fornos de carvão (*)	-	10
Epicloridrina	106898	1
Estireno	100425	1
Éteres glicólicos ⁽⁵⁾	-	1
1,2-Epóxi butano	106887	1
Etilbenzeno	100414	1
Etil carbamato(Uretana)	51796	1
Etileno glicol	107211	1
Etileno tiouréia	96457	1
Fenilenodiamina(p-)	106503	1
Fenol	108952	1
Fibras minerais finas ⁽⁶⁾	-	1
Formaldeído	50000	1
Fosfina (*)	7803512	1
Fósforo (*)	7723140	10
Fosgênio (*)	75455	10
Heptaclor (*)	76448	100
Hexaclorobenzeno (*)	118741	100
Hexaclorobutadieno	87683	1
Hexaclorociclopentadieno (*)	77474	10
Hexafluoroetano	67721	1
Hexametileno-1,6-diisocianato	822060	1
Hexametilfosforamida	680319	1
Hexana	110543	1
Hidrazina (*)	302012	100
Hidroquinona	123319	1
Iodeto de metila(Iodometano)	74844	1
Isocianato de metila (*)	624839	10
Isoforona	78591	1
Lindano(todos os isômeros)	58889	1

POLUENTES TÓXICOS DO AR (PTAs)) (Continuação)

POLUENTE	Nº do CAS ⁽²⁾	Fator de ajuste ⁽³⁾
Manganês e seus compostos (*) ⁽¹⁾	-	10
Mercúrio e seus compostos (*)	-	100
Metacrilato de metila	80626	1
Metanol	67561	1
4,4-Metileno bis(2-cloroanilina)	101144	1
4,4'-Metilenodianilina	101779	1
Metileno difenil diisocianato(MDI)	101688	1
Metil etil cetona(2-Butanona)	78933	1
Metil hidrazina (*)	60344	1
Metil isobutil cetona	108101	10
Metil Ter-butil éter(MTBE)	1634044	1
Metóxiclor	72435	1
Naftaleno	91203	1
Níquel e seuscompostos (*)	-	10
Nitrobenzeno	98953	1
4-Nitrobifenila	92933	1
4-Nitrofenol	100027	1
2-Nitropropano	79469	1
N-Nitrosodimetilamina (*)	62759	100
N-Nitroso-N-metiluréia (*)	684935	1000
N-Nitrosomorfolina	59892	1
Óxido de estireno	96903	1
Óxido de eteno (*)	75218	10
Óxido de propeno	75569	1
Parathion (*)	56382	10
Pentaclorofenol	87865	1
Pentacloronitrobenzeno	82688	1
1,3-Propano sultona	1120714	1
1,2-Propilenimina (2-Metil aziridina) (*)	75558	100
beta-Propiolactona	57578	1
Propionaldeído	123386	1
Propoxur (Baygon)	114261	1
Quinolina	91225	1
Quinona	106514	1
Radionuclídeos (inclusive radônio)	-	1
Selênio e seus compostos	-	1
Sulfato de dietila	64675	1
Sulfato de dimetila	77781	1
Sulfeto de carbonila	463581	1
Tetracloroeto de carbono	56235	1
Tetracloroeto de titânio	7550450	1
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina(*)	1746016	100.000
1,1,2,2-Tetracloroetano	79345	1

POLUENTES TÓXICOS DO AR (PTAs) (Continuação)

POLUENTE	Nº do CAS ⁽²⁾	Fator de ajuste ⁽³⁾
Tetracloroetileno (Percloroetileno)	127184	1
Tolueno	108883	1
2,4-Toluenodiamina	95807	1
2,4-Tolueno diisocianato	584849	1
o-Toluidina	95534	1
Toxafeno (*)	8001352	100
1,2,4-Triclorobenzeno	120821	1
1,1,1-Tricloroetano	71556	1
1,1,2-Tricloroetano	79005	1
Tricloroetileno	79016	1
2,4,5-Triclorofenol	95954	1
2,4,6-Triclorofenol	88062	1
Trietilamina	121448	1
Trifluralim	1582098	1
2,2,4-Trimetilpentano	540841	1
o-Xileno	95476	1
m-Xileno	108383	1
p-Xileno	106423	1
Xilenos (isômeros e mistura)	1330207	1

(1). Todas as substâncias com um asterisco (*) após o nome são poluentes atmosféricos de alto risco (PARs).

(2) Número da substância no Chemical Abstracts Service (CAS).

(3) Fator a ser usado conforme previsto no item 4.3 e na Tabela 41 da Parte I deste GUIA

(4). A expressão COPs inclui compostos orgânicos com mais de um anel benzênico e que possuem um ponto de ebulição ≥ 100 °C.

(5) A expressão éteres glicólicos inclui os mono e diéteres de etileno glicol, dietileno glicol e trietileno glicol, mas não inclui polímeros.

(6) Fibras minerais finas com diâmetro médio menor que 1μ .