



**NOVA**  
NOVA SCHOOL OF  
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ANA LAURA MARTINS GOMES

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

EMISSÕES FUGITIVAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
VOLÁTEIS DA ARMAZENAGEM DA REFINARIA DE  
SINES

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

março, 2022



# Emissões Fugitivas de Compostos Orgânicos Voláteis da Armazenagem da Refinaria de Sines

ANA LAURA MARTINS GOMES  
Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Engenheira Maria António Oliveira Varandas  
Gonçalves Colaço Rodrigues dos Santos,  
Diretora de Ambiente,  
GALP

**Coorientador:** Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar do DQ  
NOVA University Lisbon

**Júri:**

**Presidente:** Maria Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis,  
Professora Catedrática,  
NOVA University Lisbon

**Arguentes:** José Paulo Barbosa Mota, Professor Catedrático,  
NOVA University Lisbon

**Vogais:** Engenheira Maria António Oliveira Varandas Gonçalves  
Colaço Rodrigues dos Santos, Diretora de Ambiente  
GALP



## **Emissões Fugitivas de Compostos Orgânicos Voláteis da Armazenagem da Refinaria de Sines**

Copyright © Ana Laura Martins Gomes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Aos meus pais*



## AGRADECIMENTOS

Na etapa final deste percurso não poderia deixar de expressar a minha maior gratidão pelas pessoas que nunca deixaram de mostrar o seu apoio, compreensão e motivação ao longo dos últimos 5 anos.

Gostaria de agradecer, em primeira instância, à Galp pela oportunidade de realizar esta dissertação em contexto presencial e me permitir uma experiência inesquecível no ambiente da Refinaria de Sines.

Um especial agradecimento à minha orientadora, Eng<sup>a</sup> Maria António Santos, pela disponibilidade, otimismo e compreensão desde o início, que me permitiu uma liberdade extraordinária na concretização desta dissertação.

Ao professor Mário Eusébio que coorientou esta dissertação, deixo um agradecimento enorme pela tão necessária exigência, pela enorme acessibilidade e por todo o seu conhecimento que disponibilizou em todos os momentos.

Gostaria de agradecer às pessoas que marcaram o meu percurso na Galp, nomeadamente à Sandra Dias e à Alexandra da Movimentação de Produto, à Daisy Geraldês de Ambiente e ao Mário Duque da Engenharia, pela prontidão e simpatia, e cujo contributo para esta dissertação foi essencial.

À Ana, Mariana e Joana que acompanharam os meus altos e baixos nestes anos. Obrigada pela amizade que guardarei para sempre comigo, pela paciência e pelo apoio constante desde o primeiro dia.

Ao Miguel, não consigo agradecer o suficiente pelo tempo e as palavras que me dedica, e por nunca deixar de celebrar cada vitória comigo, hoje e sempre.

Por fim, à minha família. Aos meus pais, Célia e Humberto, e irmã Inês, os meus maiores fãs a quem estou incrivelmente grata pela confiança, esforço e pelo amor que nunca faltou.

Obrigada.



“Às árvores pintadas não caem as folhas”

José Saramago



## RESUMO

Numa refinaria existem vários tipos de emissões atmosféricas, entre as quais se destacam as emissões fugitivas. Trata-se de emissões não intencionais de compostos altamente voláteis, normalmente resultantes de fugas indesejadas nos equipamentos, e constituem cerca de metade das emissões atmosféricas totais provenientes das várias secções de uma instalação industrial. A presente dissertação tem como objetivo o estudo das emissões fugitivas de COV provenientes especificamente dos tanques de armazenagem da Refinaria de Sines. Este estudo consistiu em três etapas, sendo a primeira a estimativa das emissões no ano de 2020, seguida de uma avaliação de risco e implementação de medidas de redução de emissões, e culminando no esboço de um plano de monitorização em base real à medida do parque de tanques da Refinaria de Sines.

Foi utilizado o programa TANKS 4.09D, tendo-se concluído que em 2020 foram emitidas 785.7 toneladas de emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis do parque de tanques da Refinaria de Sines. Os principais produtos responsáveis foram a nafta e o crude, emitindo cerca de 47% e 16% das emissões respetivamente. Foi possível constatar ainda que 57% das perdas são derivadas de tanques de teto fixo e 39% de tanques de teto flutuante. Os principais fatores que suscitam maiores quantidades de emissões são o volume de produto movimentado, tendo sido o crude o produto mais movimentado com cerca de 10 milhões m<sup>3</sup>, a tancagem, em que os tanques de teto flutuante possuem maior tancagem de 1.9 milhões m<sup>3</sup>, e a pressão de vapor, sendo a nafta o produto mais volátil com uma tensão de vapor de 84 kPa.

Com o intuito de minimizar a quantidade de emissões fugitivas, foi feita uma análise de risco FMEA na ótica da segurança e grau de emissão de cada operação, onde se apuraram 20 modos de falha, sendo os mais críticos associados a operações de enchimento, drenagem, aferição manual e mecanismos de emissões fugitivas, traduzidos por um número de prioridade de risco superior a 100. Concluiu-se que as primeiras medidas a serem implementadas no parque de tanques deveriam ser um sistema remoto de deteção de fugas e um sistema de recuperação de vapores como resposta aos modos de falha mais críticos. Estas medidas tiveram como critério de escolha decisivo o custo de implementação, para além da criticidade associada.

Na fase final foram comparadas duas tecnologias de monitorização remota, uma cuja monitorização é feita com detetores de fotoionização da ION Science e uma tecnologia do tipo *fence-line* da empresa OPSIS. Das duas tecnologias, optou-se pela tecnologia com maior leque de deteção e a mais económica. Portanto, a tecnologia da ION Science revelou ser a melhor escolha, com uma gama de deteção de mais de 900 compostos e um investimento de 14 280€ com a instalação sugerida de 7 detetores.

**Palavas chave:** Emissões Fugitivas, Tanques de Armazenagem, TANKS, Melhores Técnicas Disponíveis, FMEA, Detetor de Fotoionização



## ABSTRACT

In a refinery there are several types of atmospheric emissions, among which are the fugitive emissions. These are unintentional emissions of highly volatile compounds, usually resulting from unwanted leaks in equipment, and constitute about half of the total atmospheric emissions from the various sections of an industrial plant. This dissertation aims to study the fugitive emissions of VOC specifically from the storage tanks of the Sines Refinery. This study consisted of three stages, the first being the estimate of emissions in 2020, followed by a risk assessment and implementation of emission reduction measures, and culminating in the outline of a real-based monitoring plan tailored to the Sines Refinery tank farm.

The TANKS 4.09D program was used, and it was concluded that in 2020, 785.7 tons of fugitive emissions of volatile organic compounds were issued from the Sines Refinery tank farm. The main products responsible were naphtha and crude, emitting about 47% and 16% of emissions respectively. It was also possible to observe that 57% of the losses are derived from fixed-roof tanks and 39% from floating roof tanks. The main factors that cause higher amounts of emissions are the volume of product moved, with crude being the busiest product with about 10 million m<sup>3</sup>, the tanking, in which the floating roof tanks have a higher tanking of 1.9 million m<sup>3</sup>, and the vapor pressure, with naphtha being the most volatile product with a steam voltage of 84 kPa.

In order to minimize the amount of fugitive emissions, a FMEA risk analysis was made from the point of view of the safety and emission level of each operation, where 20 failure modes were determined, the most critical being associated with filling operations, drainage, manual measurement, and fugitive emission mechanisms, translated by a risk priority number greater than 100. It was concluded that the first measures to be implemented in the tank park should be a remote leak-in system and a vapor recovery system in response to the most critical failure modes. These measures had as a criterion of decisive choice the cost of implementation, in addition to the associated criticality.

In the final phase, two remote monitoring technologies were compared, one of which is monitored with photoionization detectors from ION Science and a *fence-line* technology of the company OPSIS. Of the two technologies, it was opted for the technology with the widest range of information and the most economical. Therefore, ION Science technology proved to be the best choice, with a range of detection of more than 900 compounds and an investment of 14 280€ with the suggested installation of 7 detectors.

**Keywords:** Fugitive Emissions, Storage Tanks, TANKS, Best Available Techniques, FMEA, Photoionization Detector



# ÍNDICE

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>1.</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>25</b> |
| 1.1.      | ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO .....  | 25        |
| 1.2.      | REFINAÇÃO EM PORTUGAL - A REFINARIA DE SINES .....                                     | 26        |
| 1.3.      | EMISSIONES OCORRENTES NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA .....                                  | 27        |
| 1.4.      | LEGISLAÇÃO AMBIENTAL EUROPEIA E NACIONAL .....   | 28        |
| 1.5.      | TANQUES DE ARMAZENAGEM DE HIDROCARBONETOS .....  | 29        |
| 1.6.      | MECANISMOS DE EMISSÃO DOS TANQUES .....  | 30        |
| 1.7.      | CONTROLO DE EMISSIONES FUGITIVAS .....   | 30        |
| <b>2.</b> | <b>ESTADO DA ARTE</b> .....  | <b>32</b> |
| 2.1.      | MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE EMISSIONES FUGITIVAS DE COV .....                             | 32        |
| 2.2.      | MELHORES TÉCNICAS DISPONÍVEIS .....  | 34        |
| 2.3.      | ANÁLISE DE RISCO .....   | 38        |
| 2.4.      | TECNOLOGIAS DE DETEÇÃO E MONITORIZAÇÃO DE EMISSIONES FUGITIVAS.....                    | 43        |
| <b>3.</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>46</b> |
| 3.1.      | ESTIMATIVA DAS EMISSIONES FUGITIVAS DE COV .....                                       | 46        |
| 3.2.      | DETERMINAÇÃO DE TENSÕES DE VAPOR RVP .....   | 47        |
| 3.3.      | ANÁLISE DE RISCO - FMEA .....  | 47        |
| <b>4.</b> | <b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b> .....                                    | <b>48</b> |
| 4.1.      | ESTIMATIVA DAS EMISSIONES FUGITIVAS DE COV DA ARMAZENAGEM DA RS NO ANO DE<br>2020..... | 48        |
| 4.2.      | ANÁLISE FMEA AOS TANQUES DE ARMAZENAGEM DA RS.....                                     | 53        |
| 4.3.      | COMPARAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO .....                                       | 67        |
| 4.4.      | PLANO DE MONITORIZAÇÃO DE COV APLICADO AO PARQUE DE TANQUES DA RS .....                | 70        |
| <b>5.</b> | <b>CONCLUSÃO E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO</b> .....                                   | <b>72</b> |
| <b>6.</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....  | <b>75</b> |
| <b>7.</b> | <b>ANEXOS</b> .....  | <b>78</b> |
| <b>A.</b> | <b>VALORES ESTIMADOS DAS EMISSIONES FUGITIVAS DE COV NO ANO DE 2020</b> 78             |           |
| <b>B.</b> | <b>RESUMO DOS DADOS RELATIVOS À ARMAZENAGEM DO ANO 2020</b> .....                      | <b>79</b> |
| <b>C.</b> | <b>EMISSIONES FUGITIVAS DE COV DOS ANOS 2019 E 2020</b> .....                          | <b>81</b> |
| <b>D.</b> | <b>SUBUNIDADES DOS TANQUES DE ARMAZENAGEM</b> .....                                    | <b>82</b> |
| <b>E.</b> | <b>TERMOS LINGUÍSTICOS DOS PARÂMETROS O, S E D</b> .....                               | <b>83</b> |
| <b>F.</b> | <b>ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO SENSOR MINIPID2 DO DETECTOR FALCO</b><br><b>84</b>      |           |
| <b>G.</b> | <b>ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA OPEN-PATH DA OPSIS</b> .....                    | <b>84</b> |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1.1 - CONSUMO DE ENERGIA NO MUNDO NO ANO DE 2019 .....                                 | 25 |
| FIGURA 1.2 - SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO CRUDE.....  | 27 |
| FIGURA 2.1 - SISTEMAS ENVOLVIDOS NO TERMINAL DO PORTO DE VALÊNCIA .....                       | 40 |
| FIGURA 2.2 - FTA DE UM EVENTO DO CASO DE ESTUDO .....   | 42 |
| FIGURA 2.3 - SISTEMA UV-DOAS.....   | 44 |
| FIGURA 2.4 - SISTEMA FTIR.....  | 44 |
| FIGURA 4.1 - EMISSÕES FUGITIVAS DE COVs EM 2020.....  | 49 |
| FIGURA 4.2 - COMPARAÇÃO ENTRE VOLUME DE PRODUTO MOVIMENTADO E QUANTIDADE DE COV EMITIDA ..... | 50 |
| FIGURA 4.3 - TIPOS DE EMISSÕES PROVENIENTES DOS VÁRIOS TIPOS DE TANQUES .....                 | 51 |
| FIGURA 4.4 - COMPARAÇÃO DE EMISSÕES FUGITIVAS DOS ANOS 2019 E 2020 .....                      | 52 |
| FIGURA 4.5 - COMPARAÇÃO DO VOLUME DE PRODUTO MOVIMENTADO EM 2019 E 2020 .....                 | 53 |
| FIGURA 4.6 - LIMITES DELINEADOS DO SISTEMA DOS TANQUES DE ARMAZENAGEM.....                    | 59 |
| FIGURA 4.7 - MATRIZ DE CUSTO DOS SISTEMAS DE CONTROLO.....                                    | 66 |
| FIGURA 4.8 - LAYOUT DO PARQUE DE TANQUES DA RS .....  | 71 |
| FIGURA B.1 - PRODUTO MOVIMENTADO E RESPECTIVAS EMISSÕES DE CADA TANQUE.....                   | 80 |
| FIGURA F.1 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO SENSOR MINIPID2.....                                 | 84 |
| FIGURA G.1 - SISTEMA OPEN-PATH DA OPSIS.....  | 84 |



## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1.1 - TIPOS DE TANQUES DE ARMAZENAGEM E RESPECTIVOS PRODUTOS .....                    | 29 |
| TABELA 2.1 - COMPARAÇÃO DE <i>SOFTWARES</i> DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES .....                  | 33 |
| TABELA 2.2 - MTD APLICÁVEIS A TANQUES DE ARMAZENAGEM.....                                    | 35 |
| TABELA 2.3 - POTENCIAL DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE ALGUMAS MTD.....                            | 37 |
| TABELA 2.4 - CASOS RECENTES DE ACIDENTES EM TANQUES DE ARMAZENAGEM.....                      | 38 |
| TABELA 2.5 - SIMBOLOGIA USADA NA FTA .....   | 42 |
| TABELA 2.6 - RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DAS VÁRIAS TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO .....        | 45 |
| TABELA 4.1 - PARÂMETROS DA ARMAZENAGEM DOS VÁRIOS TANQUES.....                               | 51 |
| TABELA 4.2 - TENSÕES DE VAPOR RVP .....  | 52 |
| TABELA 4.3 - LEVANTAMENTO DE MTD PRATICADAS NA RS.....                                       | 55 |
| TABELA 4.4 - CLASSIFICAÇÕES DOS PARÂMETROS O, S E D E RESPECTIVOS TERMOS LINGÜÍSTICOS.....   | 60 |
| TABELA 4.5 - FMEA AOS TANQUES DE ARMAZENAGEM .....   | 61 |
| TABELA 4.6 - MODOS DE FALHA DE ALTA PRIORIDADE .....   | 63 |
| TABELA 4.7 - MEDIDAS A EXTRAORDINÁRIAS A ADOTAR .....  | 65 |
| TABELA 4.8 - SISTEMAS DE CONTROLO.....   | 66 |
| TABELA 4.9 - INDICADORES DE COMPARAÇÃO DE TECNOLOGIAS .....                                  | 68 |
| TABELA 4.10 - COMPARAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DE EMISSÕES FUGITIVAS DE COV ..... | 69 |
| TABELA A.1 - EMISSÕES FUGITIVAS DE COV PROVENIENTES DA ARMAZENAGEM DA RS.....                | 78 |
| TABELA B.1 - PARÂMETROS RELATIVOS À ARMAZENAGEM DOS PRODUTOS EM 2020 .....                   | 79 |
| TABELA C.1 - DADOS DAS EMISSÕES FUGITIVAS DE COV DOS ANOS 2019 E 2020 .....                  | 81 |
| TABELA D.1 - SUBUNIDADES DOS TANQUES DE ARMAZENAGEM.....                                     | 82 |
| TABELA E.1 - TERMOS LINGÜÍSTICOS DOS PARÂMETROS O, S E D.....                                | 83 |



## LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SIMBOLOGIA

APA - Agência Portuguesa do Ambiente  
API - Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute*)  
AP-42 - Compilação de Fatores de Emissão de Poluentes Atmosféricos  
BAT - *Best Available Techniques*  
BREF - Documento de referência  
COV - Compostos orgânicos voláteis  
D - Detecção  
DIAL - *Differential absorption lidar*  
DL - Decreto-lei  
DOE - *Design* de experiências (*Design of experiments*)  
EEA - Agência Europeia do Ambiente  
EFRT - Tanque de teto flutuante (*external floating roof tank*)  
EPA - Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos  
EU - União Europeia  
FMEA - Análise de modos de falha e efeitos (*Failure mode and effect analysis*)  
FRT - Tanque de teto fixo (*fixed roof tank*)  
FTA - Análise de árvore de falhas (*Fault tree analysis*)  
GIC - Grandes instalações de combustão  
HAZOP - Estudo de perigo e operabilidade (*Hazards and operability study*)  
IFRT - Tanque com ecrã flutuante (*internal floating roof tank*)  
ISO - *International Organization for Standardization*  
IV - Infravermelho  
MIC - Médias instalações de combustão  
MTD - Melhores técnicas disponíveis  
O - Ocorrência  
OU - Unidade de oxidação (*oxidation unit*)  
PID - Detetor de fotoionização  
PIT - Plano de intervenção de tanques  
PNR - Número de prioridade de risco  
PVRV - *Pressure/vacuum relief valve*  
P&I - Processo e Instrumentação  
RBI - Inspeção baseada no risco (*risk based inspection*)  
RCM - Manutenção centrada na fiabilidade (*reliability centred maintenance*)  
REAR - Regime de Emissões para o Ar REI - Regime de Emissões Industriais  
RS - Refinaria de Sines  
S - Severidade  
SPC - Processo de controlo estatístico (*Statistical process control*)  
TDL - Laser de iodo sintonizável (*Tuneable diode laser*)  
UV-DOAS - Espetroscopia de absorção ótica diferencial (*Diferencial Optical Absorption Spectroscopy*)  
VRU - Unidade de recuperação de vapores (*vapour recovery unit*)



## 1.1. Enquadramento e motivação

O início do século XXI tem vindo a ser marcado pelo aumento da consciencialização ambiental por parte da população mundial e, conseqüentemente pelos vários setores que contribuem para o problema. As repercussões da industrialização, que teve início há cerca de dois séculos, são cada vez mais agravadas, acentuando assim a urgência na adoção de medidas de combate à poluição gerada até aos dias de hoje.

Segundo a *World Resources Institute*, o setor da energia é o maior contribuidor para a poluição atmosférica, responsável por cerca de 76% das emissões [1]. O setor energético engloba os transportes, a eletricidade usada na indústria e nas residências e emissões fugitivas da atividade industrial [2]. Apesar da tendência ser optar por comodidades de origem mais “sustentável”, isto é, provenientes de fontes renováveis, o crude e os seus derivados ainda representam a fonte primária de consumo de energia no mundo, tal como mostra o gráfico da Figura 1.1 [3,4].

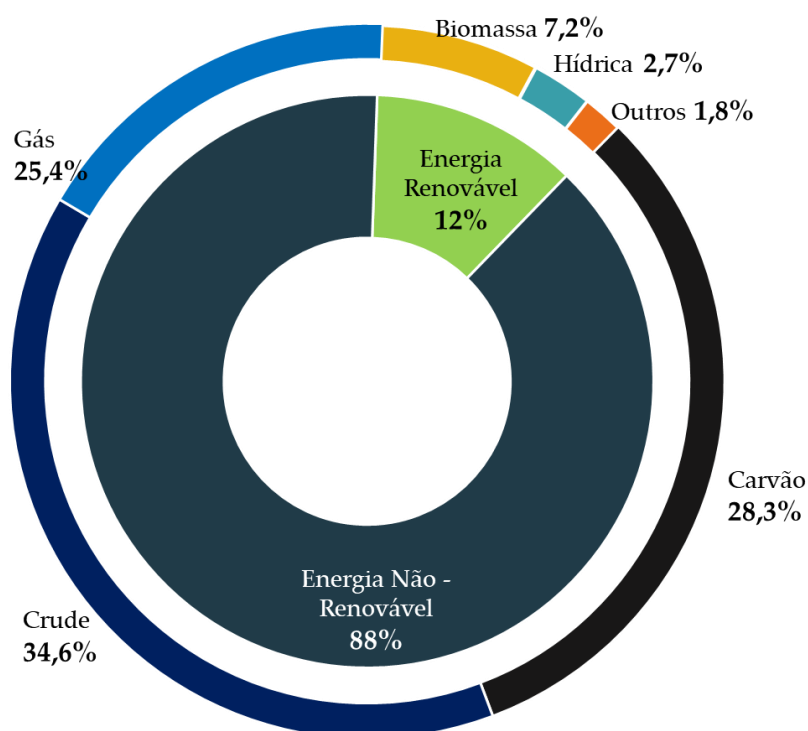


Figura 1.1 - Consumo de energia no mundo no ano de 2019 [3,4]

Por esta razão, a atividade das indústrias química e petroquímica ainda constitui uma das práticas mais poluentes, ao emitir cerca de 5.8% de emissões atmosféricas totais no ano de

2016 (49.4 bilhões de toneladas CO<sub>2</sub>eq. emitidas ao todo) [2]. Além das emissões típicas resultantes da atividade normal das refinarias, existem emissões fugitivas que advêm de atividades de armazenagem, transporte ou fugas não intencionais nos equipamentos. Estimam-se que em 2016, 3.9% das emissões atmosféricas sejam fugitivas, provenientes da indústria petroquímica<sup>2</sup>. Estes tipos de emissões despertam especial interesse por serem de difícil monitorização e eliminação, acabando por induzir, não só impactos negativos ambientais, mas também económicos.

A presente dissertação tem como objetivos estimar as emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis provenientes das unidades de armazenagem da Refinaria de Sines, utilizando como ferramenta de cálculo o *software TANKS 4.09D*, e elaborar um plano de monitorização de COV em base real talhado para o parque de taques da RS.

## **1.2. Refinação em Portugal - a Refinaria de Sines**

Em Portugal, a GALP é uma das maiores empresas refinadoras atualmente responsável por uma capacidade de refinação de 226 mil barris por dia concentrados na Refinaria de Sines. A Refinaria é detentora de 34 unidades processuais e abrange uma área de 320 hectares.

Na Refinaria de Sines são produzidos diversos produtos que são posteriormente aprovionados e comercializados ou utilizados dentro do próprio processo. A Figura 1.2 representa uma adaptação do primeiro estágio de refinação na RS, onde se dá o processo de separação das várias frações do crude através de uma destilação e se obtêm os vários hidrocarbonetos. Algumas das frações são posteriormente armazenados como produtos finais, enquanto as restantes passam por processos de purificação e processamento químico de forma a serem valorizadas e comercializadas.

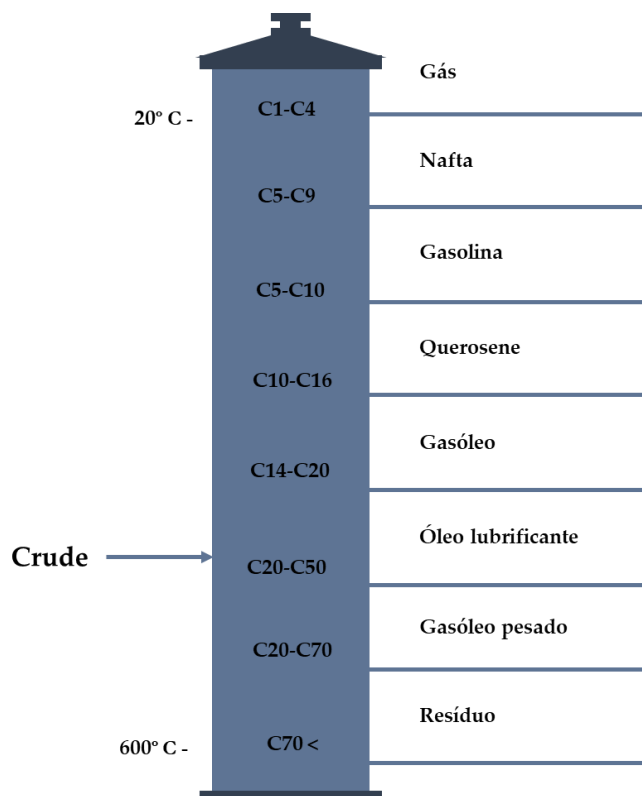


Figura 1.2 - Separação das frações do crude [5]

A Refinaria de Sines engloba 5 complexos distintos, sendo eles as fábricas I, II e III, a fábrica de utilidades e a movimentação de produto. O último complexo engloba o parque de tanques, onde se situam cerca de 130 tanques de armazenagem que perfazem uma capacidade de armazenamento de cerca de 3 milhões de m<sup>3</sup>, dos quais metade correspondem à armazenagem de petróleo bruto [5].

### 1.3. Emissões ocorrentes na indústria petroquímica

Numa refinaria, a *midstream*, existem inúmeras fontes responsáveis pelas emissões atmosféricas inerentes ao tipo de indústria. Estas abrangem emissões provenientes das várias unidades processuais, emissões resultantes da queima de combustíveis para produção de energia e vapor, e ainda emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis presentes nos vários produtos armazenados [6]. Um estudo representado no documento de referência "*Best Available Techniques for Refining of Mineral Oil and Gas*" demonstra que cerca de 50% das emissões de uma refinaria são emissões fugitivas de COV, das quais cerca de 40% provêm dos tanques de armazenagem e entre 50 a 60% são provenientes de válvulas [7].

Os principais poluentes emitidos industrialmente, cuja existência é permitida nos efluentes gasosos emitidos pelas refinarias são óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), partículas sólidas (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>), compostos orgânicos voláteis

(COV) e metano (NH<sub>3</sub>) [8]. Estes compostos são considerados poluentes atmosféricos por contribuem significativamente para a deterioração da qualidade do ar, sendo este o principal fator ambiental associado ao perecimento da saúde pública, bem como do próprio meio ambiente.

A definição de composto orgânico volátil implica um “composto orgânico, (...), com uma pressão de vapor igual ou superior a 0,01 kPa a 20 °C, ou com uma volatilidade equivalente nas condições de utilização específicas” [9].

As emissões podem ser classificadas consoante a capacidade de serem, ou não, monitorizadas dentro da fonte. Assim sendo, podem ganhar a denominação de emissões “canalizadas” quando é possível fazer a monitorização na própria origem, ou difusas se tal monitorização tiver de ser feita exteriormente. Dentro do domínio do último tipo mencionado podem existir emissões fugitivas que ocorrem devido a fugas não intencionais nos vários componentes das unidades. Estes componentes incluem válvulas, flanges, compressores, bombas, tanques e os diferentes acessórios, respiros, dispositivos de alívio de pressão, escotilhas de aferição, acesso ou amostragem, drenos, entre outros [7,10]. Por sua vez, estas fugas podem estar relacionadas com desgaste do material, falhas de equipamento, erros humanos, acidentes ou incidentes.

## 1.4. Legislação ambiental europeia e nacional

Devido à nocividade dos gases emitidos, torna-se imperativo garantir a regulação de toda a atividade industrial para assegurar o cumprimento dos limites de emissão seguros para a comunidade e ambiente. Uma tarefa levada a cabo pelas várias entidades reguladoras como a APA (Agência Portuguesa do Ambiente), EEA (Agência Europeia do Ambiente) e a EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos).

No âmbito das diretrizes da Organização Mundial de Saúde quanto aos valores-guia para a saúde humana, bem como os limiares críticos toleráveis pelos ecossistemas, em 2013 a Comissão Europeia lançou um pacote legislativo (programa «Ar Limpo para a Europa») com vista à redução substancial da poluição atmosférica em toda a UE. Este pacote veio, entre outras coisas, atualizar os objetivos de qualidade do ar até 2030 e rever diretivas relativas aos valores-limite nacionais das emissões dos seis principais poluentes [11].

Entre as várias medidas adotadas pela UE no sentido de diminuir as emissões atmosféricas destacam-se a Diretiva 2010/75/UE de 24 de novembro, transposta para o direito interno através do Decreto-lei nº 127/2013 de 30 de agosto, e a Diretiva (EU) 2015/2193, transposta pelo Decreto-lei nº 39/2018 de 11 de junho. Estes DL estabelecem o Regime de Emissões Industriais (REI) e o Regime de Emissões para o Ar (REAR), respetivamente. Dos dois, ganha maior relevância o primeiro mencionado por ser aplicável a GIC<sup>1</sup>, categoria onde se insere a

---

<sup>1</sup> São consideradas MIC, instalações de combustão com potência térmica nominal entre 1 e 50 MW, e GIC, instalações com potência térmica nominal superior a 50 MW.

RS por possuir uma capacidade instalada de 82 MW [12]. Contudo estas diretivas não englobam emissões provenientes da armazenagem do produto, mas sim das instalações de combustão, pelo que não possuem qualquer aplicação prática no que toca a restrições das emissões de COV provenientes dos tanques armazenagem.

Deste modo, como a temática das emissões do armazenamento de materiais perigosos tem vindo a ser identificado como um problema transversal a muitas indústrias do setor energético e não só (compreendidas na Diretiva 96/61/CE do Conselho de 24 de Setembro, cujo formato mais recente se reflete no DL n.º 127/2013) [13], a Comissão Europeia tem vindo a lançar uma série de documento de referência sobre as melhores técnicas disponíveis para controlo de emissões que devem ser incorporados na política de controlo integrado de poluição das instalações. Destaca-se o documento de referência "Emissions from Storage" de 2006 e os documentos de apoio "BAT for the Refining of Mineral Oil and Gas" de 2015 e "BAT on upstream hydrocarbon exploration and production" de 2019. O primeiro sumariza em maior detalhe as principais conclusões sobre as MTD, bem como as emissões e consumos associados, de modo que pode ser usado como ferramenta na tomada de decisões sobre as MTD a adotar [14]. Contudo os documentos de apoio são igualmente importantes por abordar as MTD num tom mais atual.

Por fim, existem ainda normas internacionais (ISO) que visam reunir todo o conhecimento em campos como a gestão ambiental e energética, pertinentes para o tema, que se tornam uma ferramenta fulcral para delinear o melhor caminho a traçar na gestão de qualquer instalação industrial. A conceção destas normas conta com o entendimento de peritos como fabricantes, compradores, vendedores e operadores que conhecem as necessidades da indústria. As normas ISO particularmente pertinentes para a presente dissertação são as ISO 14 000 referentes à gestão ambiental e a ISO 31 000 para a gestão de risco.

## 1.5. Tanques de armazenagem de hidrocarbonetos

Existem inúmeros modos de armazenamento possíveis dependendo do tipo de substância a ser armazenada. Na Tabela 1.1 encontram-se os vários tipos de tanques e os respetivos produtos armazenados.

Tabela 1.1 - Tipos de tanques de armazenagem e respetivos produtos

| Tipo de tanque                   | Produto armazenado   |
|----------------------------------|--|
| Tanque de topo aberto            | <b>Produtos de petróleo líquidos</b><br>– Gasolinas<br>– Gasóleos<br>– Jet<br>– Fuelóleo |
| Tanque de teto flutuante externo |  |
| Tanque vertical de teto fixo     |  |
| Tanque horizontais               | <b>GPL</b><br>– Propano<br>– Butano  |
| Esferas                          |  |

Na refinaria de Sines são usados tanques verticais de teto fixo, tanques de teto fixo com ecrã flutuante interno, tanques de teto flutuante externo e esferas.

Tanques verticais de teto fixo são tanques atmosféricos, podem operar a pressões internas baixas (até 20 milibar aproximadamente) ou altas (aproximadamente 56 milibar) e, em que ambos os casos dispõem de válvulas PVRV (*pressure/vacuum relief valves*). Para assegurar a estabilidade é necessário haver um sistema de ancoragem para evitar a sua elevação que poderá ser causada por cargas de vento e pressão internas altas.

Os tanques de teto flutuante externo são tanques cilíndricos de topo aberto, equipados com um teto que flutua sob a superfície do líquido armazenado. Este teto é constituído por um convés com sistema de vedação e os diversos acessórios, que se desloca em sentido ascendente ou descendente consoante o nível do líquido. Este sistema tem o propósito de minimizar as emissões para o ar de forma a prevenir as perdas de material.

## 1.6. Mecanismos de emissão dos tanques

As emissões fugitivas provenientes dos tanques de armazenagem ocorrem em função das perdas evaporativas resultantes, fundamentalmente das variações do nível de líquido nos tanques. Existem diversas designações para estas perdas consoante o mecanismo de emissão em causa: *Breathing losses* (ou *standing losses*) constituem perdas que se devem às variações da temperatura e pressão atmosféricas, que induzem fenómenos de contração e expansão do líquido e culminam na expulsão do vapor do tanque; *Working losses* são perdas associadas à oscilações do nível do tanque provocadas pela movimentação do produto; *Withdrawal losses* são perdas associadas à evaporação do líquido que fica nas paredes do tanque aquando da descida de nível; e perdas relacionadas com os variados componentes dos tanques como *Deck Seal losses*, *Deck fitting losses* e *Rim Seal losses*.

Os mecanismos de emissão variam conforme o modo de armazenamento. Para tanques de teto fixo, estão associadas perdas evaporativas devido à respiração do tanque (*Breathing losses*) e perdas resultantes de operações como enchimento ou vazamento (*Working losses*). Em tanques de teto flutuante verifica-se predominantemente a existência de perdas através dos acessórios do teto (*Deck fitting losses*) ou da junta de selagem (*Rim Seal losses*), perdas relacionadas com as particularidades do *design* do tanque (*Deck Seam losses*) e *Withdrawal losses*.

## 1.7. Controlo de emissões fugitivas

Ao controlo e monitorização de emissões fugitivas encontra-se associado um elevado grau de dificuldade, não só por poderem existir inúmeros pontos de fuga num equipamento, como também por existirem variados fatores que podem influenciar a quantidade de gases emitidos. Dito isto, a natureza difusa que caracteriza este tipo de emissões não permite que haja um controlo totalmente rigoroso destas, principalmente se tiverem lugar em espaços

abertos. Atualmente as instalações industriais apoiam-se em métodos de estimativa virtuais para monitorizar as emissões, nomeadamente programas que têm em conta as características dos tanques, bem como as condições meteorológicas e o tipo de substância armazenada. Contudo, estes métodos não são baseados em medições reais, mas sim em fatores de emissões que devolvem valores severamente subestimados pelo que não traduzem a realidade das emissões fugitivas [7].

Relativamente às ações direcionadas para a minimização de emissões fugitivas em tanques de armazenagem, o foco nas instalações industriais é a implementação das melhores técnicas disponíveis para tal. Estas técnicas são seguidas através de documentos de referência disponibilizados por entidades reguladoras.

## 2.1. Métodos de estimativa de emissões fugitivas de COV

As práticas de monitorização de emissões fugitivas, cuja importância é evidenciada nas secções 1.5 e 1.7, enfrentam inúmeros obstáculos que impedem a quantificação rigorosa destas emissões. Existem maneiras de determinar estas emissões, ora por tecnologias implementadas no terreno, ora por modelos virtuais que calculam a quantidade de emissões fugitivas.

Atualmente a maioria das empresas opta pela utilização de *softwares* para estimativa de emissões fugitivas de COV libertadas pelos tanques de armazenagem, e não por técnicas de deteção sensorial, principalmente pela diferença de custos entre os dois métodos.

Nas secções seguintes encontram-se discutidos os vários programas de cálculo de emissões fugitivas usualmente utilizados pelas empresas, com especial foco do programa TANKS 4.09D, utilizado no âmbito da presente dissertação. É de notar que todos os sistemas referidos têm por base o mesmo método de estimativa, AP-42, desenvolvido e disponibilizado pela EPA, cujas metodologias de cálculo de cada tipo de perda se encontram explícitas nas equações seguintes [15,16].

Para tanques de teto fixo, a estimativa total das perdas é dada pela Equação 2.1, que traduz o somatório das *Standing losses* e *Working losses*.

Por sua vez as *Standing losses*, cuja determinação é dada pela Equação 2.2, assume que ocorrem 365 eventos num ano, contabiliza o volume de vapor ( $V_V$ ), a densidade do vapor de stock ( $W_V$ ) e os fatores de expansão do vapor e saturação de vapor libertado ( $K_E$  e  $K_S$ ).

Enquanto para as *Working losses*, expressas pela Equação 2.3, contabiliza-se o volume associado à subida do nível do tanque (*net working loss throughput*),  $V_Q$ , dado pelo somatório dos volumes introduzidos no tanque em todas as operações de enchimento executadas anualmente (*annual net throughput*). Também são contabilizados outros fatores como o fator de saturação (*working loss turnover factor*),  $K_N$ , fator de perda de produto dado por  $K_P$  (*working loss product factor*) e o fator de correção da regulação do respiro (*vent setting correction factor*),  $K_B$ .

A estimativa das emissões provenientes de tanques de teto flutuante, dada pela Equação 2.4, é obtida através do somatório das *Standing losses*, que representam as perdas através dos vários componentes do tanque (deck, junta de selagem e acessórios do convés), e das *Working losses*, representativas das *Withdrawal losses*.

As *Standing losses* de um tanque de teto flutuante são dadas pela expressão 2.5, onde  $L_R$  representa as *Rim Seal losses*,  $L_F$  traduz as *Deck Fitting losses* e  $L_D$  as *Deck Seam losses*, sendo as últimas reservadas apenas para tanques com ecrã flutuante.

As *Withdrawal losses*, representadas pela Equação 2.6, contabilizam o *net throughput*, anual (Q), a densidade média do líquido (WL), o diâmetro do tanque (D), o número de colunas de suporte do teto (NC) e o diâmetro efetivo das mesmas colunas (FC).

$$L_T = L_S + L_W \quad \text{Equação 2.1}$$

$$L_S = 365V_V W_V K_E K_S \quad \text{Equação 2.2}$$

$$L_W = V_Q K_N K_P W_V K_B \quad \text{Equação 2.3}$$

$$L_T = L_S + L_W \quad \text{Equação 2.4}$$

$$L_S = L_R + L_F + L_D \quad \text{Equação 2.5}$$

$$L_W = \frac{0,943QC_S W_L}{D} \left( 1 + \frac{N_C F_C}{D} \right) \quad \text{Equação 2.6}$$

Na Tabela 2.1 estão expostas as características e funcionalidades de três *softwares* atualmente disponíveis.

Tabela 2.1 - Comparação de *softwares* de estimativa de emissões

|                          | TANKS 4.09D  | BREEZE Tank ESP  |
|--------------------------|--|--|
| Autoria                  | Gabinete de Planeamento de Qualidade do Ar e Normas (OAQPS) da Agência de Proteção do Ambiente (EPA)   | Rob Ferry (autor da secção 7.1 do AP-42)<br>Comercializado pela <i>Trinity Consultants</i>   |
| Método de estimativa     | AP 42  | AP 42  |
| Parâmetros medidos       | <i>Working losses</i><br><i>Standing losses</i><br><i>Rim seal losses</i><br><i>Withdrawal losses</i><br><i>Deck fitting losses</i><br><i>Deck seam losses</i> | <i>Working losses</i><br><i>Standing losses</i><br><i>Floating roof landings</i><br><i>Tank cleaning emissions</i><br><i>Speciated emissions</i><br><i>Flashing emissions</i><br><i>Short-term emissions estimates</i>     |
| Robustez                 | Contabilização de:<br>Configuração dos tanques<br>Montagem<br>Localização<br>Propriedades dos líquidos   | Contabilização de:<br>Configuração dos tanques<br>Montagem<br>Localização<br>Propriedades dos líquidos<br>Mudanças em serviços dos tanques<br>Mudanças de configuração pontuais<br>Eficiência dos dispositivos de controlo |
| Fiabilidade              | Não apurado  | +70 equações<br>+100 variáveis   |
| Relatório e documentação | Exportação para formato Excel  | Exportação para formato Excel  |

### 2.1.1. TANKS 4.09D

O *software* TANKS é uma ferramenta desenhada para determinar as emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis dos vários tipos de tanques de armazenagem. É um programa desenvolvido pela EPA e reconhecido pela Comissão Europeia como um modelo fidedigno para este tipo de estimativas, que integra dados meteorológicos, químicos e de equipamento [17].

Este modelo baseia-se em fatores de emissão que são dados como valores representativos da quantidade de um dado poluente libertado para o meio, face à atividade do tanque que o armazena. Estes fatores são determinados para cada tipo de tanque consoante as suas características físicas, os dados meteorológicos do local, e a caracterização da substância armazenada.

A utilização deste programa é atualmente fortemente desaconselhada pela EPA por se encontrar desatualizado e a sua fiabilidade depende do sistema operativo em utilização. Ainda que disponível para utilização livre, é necessário ter em conta o risco associado da utilização de um programa pouco fiável.

### 2.1.2. BREEZE Tank ESP

Tal como o TANKS 4.09D, o programa TankESP é um *software* de cálculo que se baseia nos procedimentos descritos na “Compilação de Fatores de Emissão de Poluentes Atmosféricos” (AP-42), da autoria da EPA.

Este programa é dado como a melhor ferramenta para a estimativa de emissões fugitivas atualmente pois para além de ser compatível com mais sistemas operativos, também devolve funcionalidades adicionais que permitem fornecer resultados para além das emissões de rotina. As mais de 70 equações e a contabilização de mais de 100 variáveis conferem uma alta fiabilidade ao método que, tal como no TANKS, permite o cálculo das *Working* e *Standing losses* e ainda determinar emissões que se sucedam aquando da limpeza dos tanques e da aterragem do teto (no caso de tanques de teto flutuante) [18].

O programa difere do TANKS ao permitir contabilizar alterações no tipo de serviços dos tanques em qualquer altura do seu funcionamento (limpeza, aterragem do teto, funcionamento rotineiro, etc), possibilitando estimativas mais rigorosas com base na condição dos tanques. Contabiliza também alterações estruturais que possam ser feitas aos equipamentos, preservando o seu histórico de emissões, e tem em conta medidas de controlo que possam estar ativas para captura de vapores.

## 2.2. Melhores técnicas disponíveis

Um dos desafios que é enfrentado nas instalações industriais consiste na minimização ou eliminação das emissões fugitivas que podem surgir nos diversos pontos de uma fábrica. A natureza dispersa das emissões fugitivas, bem como as suas inúmeras fontes e fatores impactantes, dificulta a implementação de soluções eficazes para a sua eliminação.

Por esta razão foram reunidas um conjunto de técnicas que visam responder a esta problemática, nomeadamente a redução destas emissões, e as quais são encorajadas a ser empregues nas instalações industriais. Estas medidas encontram-se expressas no documento de referência das melhores técnicas disponíveis (BREF), intitulado “*Emissions from Storage*”, da autoria da Comissão Europeia.

Os princípios gerais para minimização e prevenção de emissões de ambos tanques de teto fixo e flutuante, assentam no próprio *design* dos tanques, na inspeção e medidas de manutenção, na localização e *layout* do parque, na cor que é utilizada, os sistemas dedicados, o modelo de cálculo de emissões de COV e aplicação do princípio de eliminação de emissões.

Na Tabela 2.2 encontram-se expostas as melhores técnicas disponíveis transversais a ambos tipos de tanque, teto fixo e flutuante, bem como as MTD exclusivas a cada modelo de tanque.

Tabela 2.2 - MTD aplicáveis a tanques de armazenagem - (parte 1/3)

| MTD                   |   | Tanques de teto fixo | Tanques de teto flutuante |
|-----------------------|---|----------------------|---------------------------|
| Design dos tanques    | Ter em conta as propriedades físico-químicas do produto                       | x                    | x                         |
|                       | Nível de instrumentação e número de operadores necessária                     | x                    | x                         |
|                       | Forma de como os operadores são notificados de desvios operacionais (alarmes) | x                    | x                         |
|                       | Grau de segurança de armazenamento  | x                    | x                         |
|                       | Qualidade do equipamento com base em experiências passadas                    | x                    | x                         |
|                       | Plano de inspeção e manutenção  | x                    | x                         |
|                       | Plano de ações em caso de emergência  | x                    | x                         |
| Inspeção e manutenção | Implementação de um plano de inspeção baseado no risco (RBI)                  | x                    | x                         |
|                       | Implementação de um plano de manutenção centrado na fiabilidade (RCM)         | x                    | x                         |
|                       | Realização de inspeções de rotina   | x                    | x                         |
|                       | Realização de inspeções in-service  | x                    | x                         |
|                       | Realização de inspeções out-of-service  | x                    | x                         |

Tabela 2.2. - MTD aplicáveis a tanques de armazenagem - (parte 2/3)

| MTD                               |  | Tanques de teto fixo | Tanques de teto flutuante |
|-----------------------------------|--|----------------------|---------------------------|
| Localização e <i>Layout</i>       | Os tanques devem estar localizados em locais bem ventilados  | x                    | x                         |
|                                   | Os tanques devem estar distanciados dos limites do parque de armazenagem   | x                    | x                         |
|                                   | Devem estar distanciados de edifícios ocupados   | x                    | x                         |
|                                   | Devem estar distanciados de fontes de ignição  | x                    | x                         |
|                                   | Devem estar distanciados de zonas de atividades de carga e descarga  | x                    | x                         |
|                                   | Devem estar distanciadas de zonas de alta atividade fabril   | x                    | x                         |
|                                   | A localização dos tanques deve ser acessível em caso de intervenções de emergência   | x                    | x                         |
|                                   | Os tanques devem estar distanciados entre si segundo uma distância de segurança especificada   | x                    | x                         |
|                                   | Devem estar afastados de bacias hidrográficas se possível  | x                    | x                         |
| Cor dos tanques                   | Aplicar uma cor com refletividade luminosa/térmica superior a 70%  | x                    | x                         |
|                                   | Em alternativa, aplicar uma proteção solar em tanques menores  | x                    | x                         |
| Monitorização de COV              | Cálculo das emissões usando metodologias desenvolvidas pela API, US EPA (TANKS) e CEFIC/EVCM   | x                    | x                         |
|                                   | Aplicação de técnicas de monitorização (como por exemplo, o DIAL) para medição dessas emissões   | x                    | x                         |
| Sistemas dedicados                | Aplicação de tecnologias de abate de emissões de um grupo de produtos apenas   | x                    | x                         |
| Sistemas de tratamento de vapores | Captura de vapores no respiro dos tanques e encaminhamento para uma unidade de recuperação de vapor (adsorção, absorção, condensação, separação por membranas) | x                    |                           |
|                                   | Captura de vapores no respiro dos tanques e encaminhamento para unidades de oxidação (flares, motores a gás, incineradoras, permutadores)                      | x                    |                           |

Tabela 2.2. - MTD aplicáveis a tanques de armazenagem - (parte 3/3)

| MTD                           |  | Tanques de teto fixo | Tanques de teto flutuante |
|-------------------------------|--|----------------------|---------------------------|
| Ecrã/Teto flutuante           | Instalação de um ecrã/teto flutuante de contacto direto (double-deck)                            | x                    | x                         |
|                               | Instalação de um ecrã/teto flutuante de não-contacto (pontoon)                                   | x                    | x                         |
| Válvulas de alívio de pressão | Utilização de uma válvula PVR ajustada ao valor mais alto consistente com os critérios do tanque | x                    |                           |
| Agitadores                    | Utilização de agitadores para tanques de armazenamento de produtos com alto teor de partículas   | x                    | x                         |
| Componentes do teto           | Aplicação de um flutuador no poste-guia ranhurado  |                      | x                         |
|                               | Aplicação de uma manga no poste-guia ranhurado   |                      | x                         |
|                               | Aplicação de “meias” nas pernas do teto  |                      | x                         |
|                               | Instalação de uma cúpula   |                      | x                         |
|                               | Alteração do tipo de junta de selagem primária e secundária                                      |                      | x                         |

A maioria das medidas apresentadas na Tabela 2.3 provaram ser altamente eficazes na redução das emissões originárias da fonte de emissão em questão. A Tabela seguinte sumariza o potencial de redução de emissões fugitivas resultantes da implementação de cada MTD.

Tabela 2.3 - Potencial de redução de emissões de algumas MTD

| MTD  | Potencial de redução em tanques de teto fixo | Potencial de redução em tanques de teto flutuante |
|--|--|---|
| <b>Sistema de tratamento de vapores</b>          | > 98%  | -   |
| <b>Ecrã flutuante</b>                            | > 97%  | -   |
| <b>Juntas de selagem</b>                         | -  | > 97%   |
| <b>Flutuador nos poste-guia</b>                  | -  | 39.4%   |
| <b>Manga no poste-guia</b>                       | -  | 54.8%   |
| <b>Embalamento das pernas de suporte do teto</b> | -  | 3%  |
| <b>Cúpula</b>                                    | -  | 93%   |

## 2.3. Análise de risco

Uma das características inerentes à indústria química é a perigosidade que esta atividade acarreta. Em qualquer secção de um processo existe permanentemente um risco relativo às operações em curso, pelo que é imperativo assegurar uma boa avaliação do risco associado não só aos processos químicos, como aos próprios equipamentos.

A noção de segurança operacional de uma instalação industrial passa a contar com uma relevância acrescida quando se trata do manuseamento de produtos inflamáveis, tóxicos e prejudiciais para o ambiente e para a saúde pública, como é o caso das refinarias na indústria petroquímica. O setor da energia conta com um potencial de acidentes elevado pois é fundamental um controlo apertado das condições de operação e um regime rigoroso de inspeções e manutenções dos aparelhos e equipamentos.

Os tanques de armazenagem são frequentemente o foco de possíveis ocorrências, principalmente por se tratar de equipamentos com volumes muito elevados, o que reflete um fator agravante no caso de acidente. Esta informação pode ser comprovada pelo histórico de acontecimentos, estando os mais recentes descritos na Tabela 2.4, que geraram prejuízos, pela perda de produto e equipamentos, perdas humanas e danos ambientais em alguns casos [19-23].

Tabela 2.4 - Casos recentes de acidentes em tanques de armazenagem

| Data da perda | Evento   | Localização                  | Prejuízo<br>(Milhões US \$) | Causa   |
|---------------|----------|------------------------------|-----------------------------|---|
| 2003          | Explosão | Glenpool,<br>Estados Unidos  | 2.35                        | Sobre enchimento de um tanque de capacidade superior a 9000 m <sup>3</sup> com diesel   |
| 2005          | Explosão | Buncefield,<br>Reino Unido   | 15 000                      | Uma nuvem explosiva gerada devido ao sobre enchimento do tanque com petróleo que entrou em contacto com uma fonte de ignição            |
| 2006          | Incêndio | Priolo,<br>Sicília<br>Itália | 110                         | Fuga de crude provocada pela rutura numa tubagem que abastecia a refinaria a partir de um dos tanques                                   |
| 2009          | Explosão | Jaipur,<br>Índia             | 32                          | Fuga de gasolina numa válvula "Hammer Blind" à saída do tanque provocou uma nuvem explosiva que originou incêndios no parque de tanques |
| 2012          | Explosão | Falcón,<br>Venezuela         | 320                         | Fuga de gás natural numa bomba acoplada ao tanque   |

De modo a minimizar este risco, assim como a gravidade de qualquer incidente, torna-se uma boa prática a execução de uma análise de risco que permita fazer um balanço de todos os modos de falha e as suas consequências, com o intuito de encontrar as respetivas soluções.

Estas análises devem ter por base ocorrências passadas e as medidas encontradas de combate ao risco devem ser, acima de tudo, de carisma preventivo. Existem diversas metodologias que podem ser utilizadas dependendo da complexidade do perigo em estudo como a análise de efeitos dos modos de falha (*Failure Mode Effect Analysis* – FMEA), estudo de perigos e operabilidade (*Hazard and Operability Study* – HAZOP), análise de árvore de falhas (*Fault Tree Analysis* – FTA) ou metodologias mais simplificadas como listagem de controlo (*Checklist*) e técnica de discussão e reflexão de ideias (*Brainstorming*- "chuva de ideias") [24].

A escolha do tipo de análise a ser aplicada deve ter como critérios a complexidade do sistema ou processo, a necessidade de quantificação do risco, a disponibilidade de informação na literatura, bem como os métodos utilizados para determinação desses mesmos dados [25].

### **2.3.1. Análise de efeitos de modos de falha - FMEA**

A FMEA é uma metodologia de análise de risco qualitativa que permite avaliar um sistema ou um processo através da identificação dos possíveis modos de falha, das suas causas e consequências. Uma vez identificados todos os modos de falha, estes são quantificados segundo o grau de severidade (S), ocorrência (O) e deteção (D) de acordo com uma escala definida. Após a identificação e classificação de cada modo de falha, é determinado o número de prioridade de risco (NPR) dado pelo produto das três classificações. O objetivo é priorizar os modos de falha com maior NPR criando políticas de ação para mitigar ou eliminar esses riscos [26].

O processo de construção de uma FMEA deve começar pelo desenho de um diagrama que compreenda todos os componentes que interagem com o sistema e que possam permitir algum tipo de falha. Este esquema pode ser um diagrama de blocos se se tratar de um sistema único, ou um organograma se a FMEA for aplicada a um processo. De seguida, a primeira identificação dos modos de falha deve assentar no historial de problemas que se sucederam no passado, e seguidamente complementada com potenciais modos de falha. Nesta última fase apuram-se modos de falha que possam não ter ocorrido até à data através da técnica de *Brainstorming*. O passo seguinte passa pela análise dos dados recolhidos sobre cada modo de falha e sua classificação. Esta classificação pode ser de natureza qualitativa, quando depende unicamente do discernimento do sujeito, ou quantitativa quando se trata de uma abordagem sistemática apoiada em métodos estatísticos como DOE, SPC ou modelos matemáticos próprios [27]. Uma vez classificados os modos de falha e determinados os respetivos NPR, deve ser conduzida uma análise para apurar as ações necessárias a serem aplicadas para mitigação ou eliminação da falha em questão.

Esta metodologia de análise de risco apresenta, contudo, limitações, sendo uma das principais a natureza subjetiva dos parâmetros S, O e D que dependem exclusivamente da experiência e dos critérios da pessoa ou equipa envolvida na construção da FMEA. Esta particularidade, transversal a todos os métodos qualitativos, acaba por pôr em causa a confiança no NPR e compromete o rigor da análise. Outra fraqueza deste método é a igualdade entre parâmetros de risco, em que várias combinações das três classificações podem gerar o mesmo valor de NPR, apesar dos riscos implicados poderem ser diferentes [28].

### 2.3.2. Estudo de perigo e operabilidade - HAZOP

A análise HAZOP foi concebida para identificar desvios e potenciais riscos das operações levadas a cabo numa instalação industrial. É uma das ferramentas mais utilizada na atualidade e, tal com a FMEA, é considerado um método qualitativo de análise de risco pois as técnicas de *Brainstorming* encontram-se mais uma vez na base da construção de um HAZOP [24]. Dito isto, trata-se de uma metodologia que apresenta limitações por depender do discernimento dos indivíduos envolvidos no estudo. Portanto quanto mais diversificada for a equipa integrante do estudo, mais completa e fiável é a análise [27,29].

Uma boa análise HAZOP deve ter em conta os vários fatores de risco (ambientais, materiais e operacionais), assim como os modos de falha associados a cada fator, as consequências e os recetores das mesmas. Começa-se por delinear os limites no P&I do sistema de modo a estudar os seus diferentes componentes e os possíveis desvios que podem ocorrer [29]. O processo de identificação dos desvios é passa por percorrer uma série de palavras-chave (sem/nenhum, menor, maior, bem como, reverso) que garantem que o sistema é avaliado em todas as vertentes possíveis.

Um estudo sobre a avaliação de risco dos terminais de armazenagem de *Fuel* levado a cabo pela Universidade Politécnica de Valência utilizou uma combinação de HAZOP com FTA. O intuito foi executar uma análise estruturada, onde o HAZOP foi fundamental para apurar todos os modos de falha possíveis, e quantitativa, utilizando o método FTA[25]. O caso de estudo foi aplicado ao Terminal químico do Porto de Valência, e o sistema estudado englobava a receção, armazenagem, carregamento e distribuição de produtos petrolíferos. Neste estudo apurou-se os produtos manuseados (petróleo, diesel, metanol e queroseno) e fez-se um levantamento do historial de ocorrências problemáticas resultantes das operações efetuadas no sistema. De seguida, identificaram-se todos os sistemas, subsistemas e as várias operações envolvidas, explicitados na Figura 2.1, adaptada do esquema dos sistemas envolvidos no terminal do Porto de Valência.

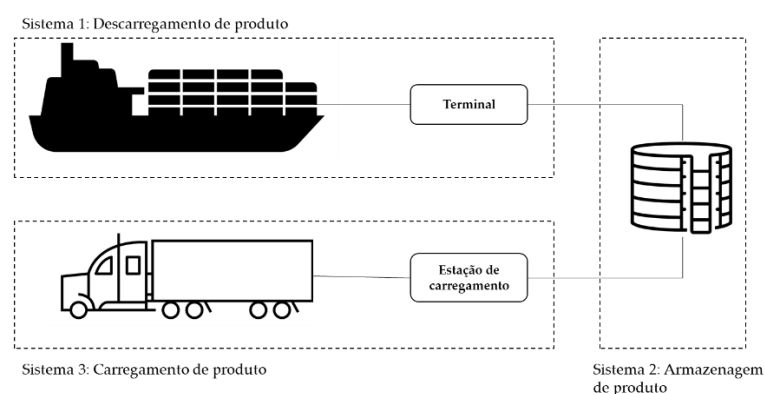


Figura 2.1 - Sistemas envolvidos no terminal do Porto de Valência [25] (adaptado)

Ship by Álvaro Bueno from NounProject.com; Storage Tank by WEBTECHOPS LLP from NounProject.com; Truck by Andrew Fortnum from NounProject.com

Após o levantamento de todos os desvios que conduzem a falhas operacionais, concluiu-se que os sistemas 1 e 3 são os mais suscetíveis a acidentes e o risco predominante é o de derrame de produto. O estudo foi mais longe e adiantou que as tarefas com mais risco associado são aquelas levadas a cabo pelos trabalhadores, contudo as tarefas que requerem menos intervenção humana podem originar consequências mais agravadas em caso de acidente. Assim sendo as ações preventivas devem assentar na aposta da formação do staff e investimento em medidas de controlo automáticas.

### **2.3.3. Análise de árvore de falhas - FTA**

Em contraste com as últimas duas metodologias faladas, o método FTA é de carácter maioritariamente quantitativo e um dos métodos probabilísticos mais utilizados. Trata-se de um método dedutivo que tem início na falha (evento de topo) e percorre o caminho inverso até chegar à origem do problema (folhas da árvore)[28]. Uma vantagem clara deste método é a capacidade de visualizar graficamente a conexão entre vários fatores que contribuem para a falha estudada [27]. A construção da FTA passa por definir os limites do sistema e do evento principal, identificação das causas presumíveis que culminaram no evento anterior e assim sucessivamente e, por fim, determinação da probabilidade de ocorrer cada um desses modos de falha.






O método FTA pode também ser utilizado sob a forma qualitativa utilizando álgebra booleana<sup>2</sup> ao relacionar matematicamente as conexões da árvore, de modo a reduzir o conjunto de falhas implicadas [25].

O caso de estudo mencionado na secção 2.3.2 ilustra um exemplo da implementação de uma análise FTA. Neste caso sobressaíram 4 eventos principais, resultantes do estudo HAZOP, cujas causas foram deduzidas e relacionadas tal como se encontra exemplificado no diagrama de árvore da Figura 2.2, adaptada do artigo em questão. É de notar que a simbologia utilizada no diagrama, cujos significados se encontram sumarizados na Tabela 2.5, exemplo retirado do artigo em questão, para melhor compreensão do diagrama FTA, explicita a relação lógica entre os vários eventos [30].

---

<sup>2</sup> Álgebra booleana expressa a linguagem lógica de apenas dois valores através de conjunções de união (U) ou interseção ( $\cap$ ).

Tabela 2.5 - Simbologia usada na FTA [25]

| Símbolo   | Significado          | Descrição  |
|---|----------------------|--|
|  | Condutor lógico "OU" | O evento precedente ocorre se pelo menos 1 das falhas de entrada ocorrerem |
|  | Condutor lógico "E"  | O evento precedente ocorre se ambas as falhas de entrada ocorrerem         |
|  | Evento básico        | Falha sem precedentes  |
|  | Evento por acontecer | Falha sem precedentes conhecidos por falta de informação                   |
|  | Evento intermediário | Falha com uma ou mais causas que atuam segundo condutores de lógica        |

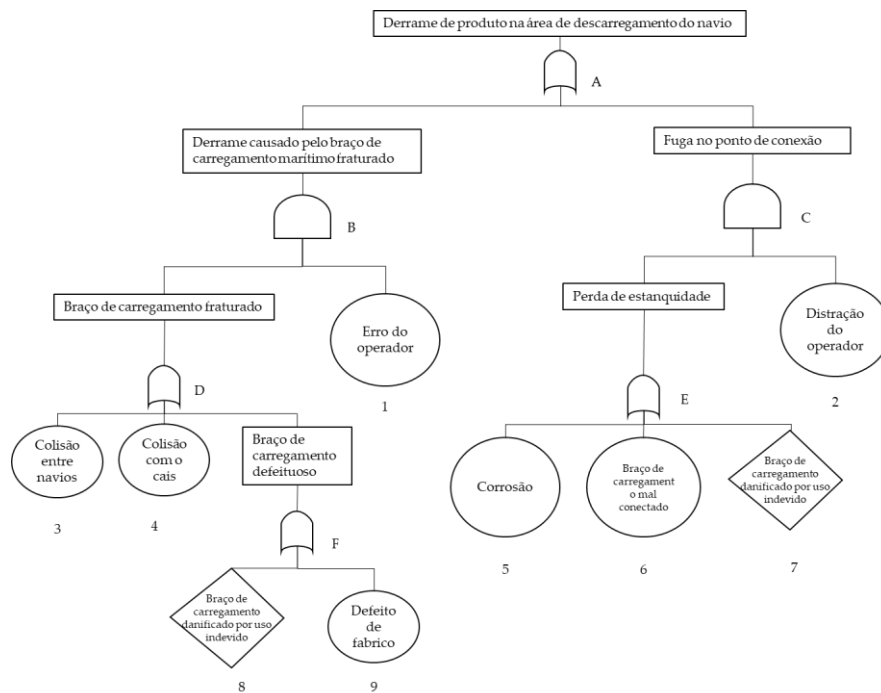


Figura 2.2 - FTA de um evento do caso de estudo [25] (adaptada)

Tendo acesso a dados relativos à frequência de eventos básicos (círculos) e com recurso a álgebra booleana, a partir da qual se obteve o Sistema de equações 2.1 definido com base no diagrama da Figura 2.2, é possível determinar a probabilidade de cada modo de falha.

$$\left\{ \begin{array}{l} A = B + C \\ B = D \times 1 \\ C = E \times 2 \\ D = 3 + 4 + F \\ E = 5 + 6 + 7 \\ F = 8 + 9 \end{array} \right. \quad \text{Equação 2.7 - Probabilidades dos modos de falha}$$

Sendo que os números de 1 a 9 correspondem às probabilidades dos eventos básicos encontradas na literatura.

Com esta análise FTA foi possível concluir qual dos 4 principais eventos (ou modos de falha), destacados pelo estudo HAZOP feito previamente, ocorreu com mais frequência e quais as principais falhas causadoras do problema. No exemplo retratado pelo diagrama FTA da Figura 2.2, a frequência da ocorrência de derrames na área de descarga do navio é de 0.21 eventos por ano (10.54% das falhas totais), sendo a "fuga no ponto de conexão" a principal causa desta falha (0.17 ocorrências por ano).

## 2.4. Tecnologias de detecção e monitorização de emissões fugitivas

Ao longo dos anos têm vindo a ser desenvolvidas tecnologias de detecção sensoriais que possibilitam uma monitorização de emissões fugitivas numa base real. Contrariamente aos métodos de estimativa baseados em modelos computacionais, as tecnologias de controlo remoto de emissões possuem a vantagem de obter resultados com um erro associado muito menor. Fatores como as condições ambientais (que afetam *Breathing losses*), as variações das propriedades dos produtos armazenados permitem reduzir a incerteza em algumas ordens de magnitude dos valores obtidos [31]. Outra vantagem da utilização de aparelhos de monitorização é a possibilidade de detetar emissões de fontes inesperadas como no caso de acidentes.

Existem tecnologias fixas, bem como aparelhos móveis, ambos de monitorização contínua, que podem ser dispostos em vários pontos do parque de modo a cobrir uma maior área ao invés de cobrir uma fonte de emissão específica. A monitorização de emissões a partir de pontos-chave torna-se uma boa prática de controlo da qualidade do ar pois possibilita a medição de emissões de todas as fontes dessa zona [32]. Contudo, é de sublinhar que quanto maior o perfil de pluma do aparelho de medição, maior é a dificuldade de localizar potenciais fugas.

Nas secções seguintes encontram-se descritas os tipos de tecnologias mais promissoras concebidas para deteção de emissões fugitivas.

### 2.4.1. Tecnologia de absorção ótica *Open-path*

A premissa da tecnologia de detecção *Open-path* assenta na emissão de um feixe de radiação eletromagnética que é absorvida pelos gases existentes na atmosfera de modo a determinar as suas concentrações. Este método inclui dois tipos de sistemas, um com base em espectroscopia de absorção ótica diferencial ultravioleta (UV-DOAS), e outra com base em espectroscopia de *Fourier* de infravermelhos transformados (FTIR) [33]. O sistema UV-DOAS retratado na Figura 2.3, adaptado do esquema representado no *site* da OPSIS, tem a vantagem de alcançar maiores áreas (100 metros a 10 quilómetros de distância) graças à maior capacidade de penetração da radiação UV no meio [34]. Por outro lado, o sistema FTIR, representado na Figura 2.4, adaptada do *site* da OPSIS, possui maior precisão nas suas medições (ordem ppb) por ser mais resistente aos efeitos ambientais [34].

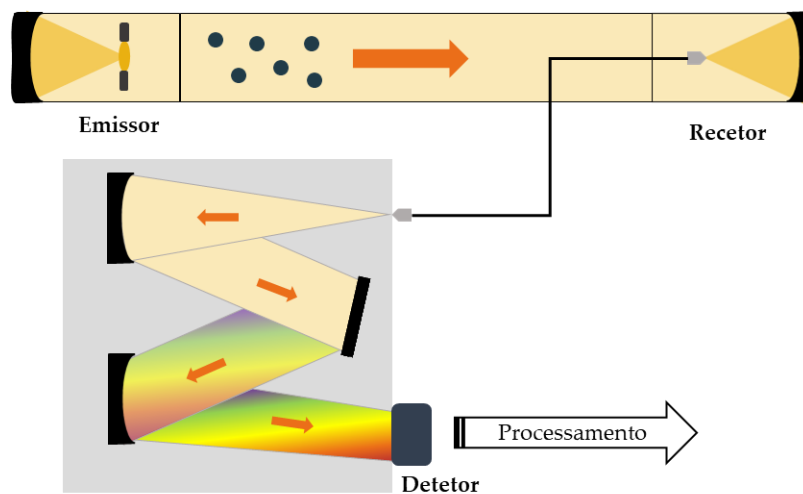


Figura 2.3 - Sistema UV-DOAS [35] (adaptada)

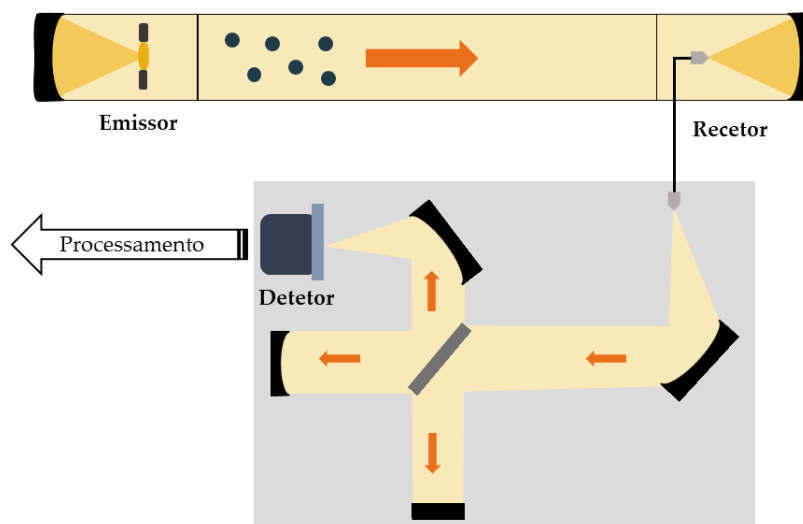


Figura 2.4 - Sistema FTIR [36] (adaptada)

Ambos sistemas óticos de sensoriamento requerem um terminal de detecção que capte os feixes de radiação emitidos, que processa a informação recebida devolvendo resultados em tempo real [37].

## 2.4.2. Tecnologia de detecção de absorção diferencial - DIAL

A tecnologia DIAL (*Differential Absorption Lidar*) tem na sua base de atuação o mesmo princípio que a tecnologia *Open-path* descrita na secção 1.13.1. Tal como nos sistemas UV-DOAS e FTIR, esta tecnologia emite um sinal, ora no espectro do ultravioleta, ora no infravermelho, com a diferença de que emite, não um, mas dois feixes simultaneamente. Ao emitir dois sinais de laser com comprimentos de onda diferentes, um deles é absorvido pelos gases enquanto o outro não, de modo que a concentração de gases é determinada através da diferença de intensidades dos dois sinais [34]. Um estudo mostra que a banda intermédia de infravermelho é mais eficiente para absorção de hidrocarbonetos gasosos em relação ao ultravioleta em 2 a 3 ordens de magnitude, o que permite obter leituras mais precisas [38].

As vantagens do sistema DIAL sobre os métodos descritos na secção anterior residem na possibilidade de poder traçar um perfil bi ou tridimensional da concentração dos gases emitidos, o que permite identificar com rigor a localização das fugas, para além da sua monitorização [33].

Na tabela seguinte encontram-se listadas algumas tecnologias, bem como os respetivos custos e limitações.

Tabela 2.6 - Resumo das características das várias tecnologias de monitorização

| Tecnologia | Custo                       | Limitações por fatores meteorológicos                                     | Limites de detecção    | Resultados  |
|------------|-----------------------------|---|------------------------|---|
| UV-DOAS    | 60 000\$ - 200 000\$        | Impossibilidade de uso durante períodos de chuva forte e nevoeiro         | ppb                    | Devolve dados de concentração com intervalo resolvido |
| FTIR       | 80 000\$ - 125 000\$        | Limitações em períodos de chuva forte                                     | ppb                    |   |
| DIAL       | 12 000\$ por dia (10 dias)  | Limitações em períodos de nevoeiro, chuva ou vento com baixas velocidades | ppb                    |   |
| SOF        | 6 200\$ por dia (8-10 dias) | Apenas é eficaz em dias de sol  | >0.3 mg/m <sup>3</sup> |   |

### 3.1. Estimativa das emissões fugitivas de COV

Tal como já foi mencionado anteriormente, o cálculo das emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis foi feito através do programa TANKS 4.09D. Para tal foram tidas em conta as características físicas dos tanques, as características físico-químicas dos produtos armazenados, as transações que foram executadas em cada tanque durante o ano de 2020 e o plano de intervenções de modo a conhecer os períodos de inativação de certos tanques.

O primeiro passo consistiu na recolha de todos os documentos necessários e relevantes para a determinação das emissões, o que implicou algum *Business Networking* pela RS. Trata-se de:

- Base de dados com as características físicas de cada tanque;
- Base de dados com as propriedades físico-químicas e produtos habituais de cada tanque;
- Movimentações de cada tanque (volume de entrada e saída);
- Plano de Intervenção de Tanques (PIT), referente aos períodos de funcionamento e interrupção de atividade de cada tanque;
- Lista de tanques intermédios e seus volumes;
- Balanço de produção anual e densidades.

O tratamento dos dados diferiu para cada tipo de tanque, isto é, segundo se tratasse de tanques de armazenamento de produto final ou tanques intermédios. Para tanques de armazenagem de produto final, foi necessário determinar o *Net Throughput* para cada mês através do somatório dos volumes de produto que deram entrada em cada tanque em determinado mês. Para os tanques intermédios o *Net Throughput* foi calculado através do quociente entre a massa de produto em cada tanque e a respetiva densidade, para cada mês igualmente.

No *software* os volumes e o tipo de produto de cada tanques são inseridos manualmente após o tratamento e atualização dos dados reunidos.

## 3.2. Determinação de tensões de vapor RVP

De modo a poder comparar as várias tensões de vapor recorreu-se ao *software* Aspen HYSIS, onde foram feitas simulações para os vários produtos.

A obtenção das tensões de vapor do gasóleo e gasolina baseou-se nas respetivas curvas de destilação descritas nos certificados de qualidade da GALP, a partir das quais o programa estimou as tensões de vapor pretendidas.

Como o crude possui uma tensão de vapor muito baixa foi necessário recorrer à literatura, a partir da qual foram retirados os valores da percentagem de evaporação (ou percentagem de recuperação) de crude nas diferentes temperaturas segundo a curva de destilação D86. Sabendo a densidade do crude a certa temperatura, neste caso a 15°C implica uma densidade de 850 kg/m<sup>3</sup>, foi possível simular a curva de destilação no programa e determinar a tensão de vapor do crude.

É de notar que os resultados das tensões de vapor retirados do programa estão limitados à base de dados do *software* e podem ser registados alguns desvios relativamente às medições da GALP.

No caso da nafta, foi possível retirar a tensão de vapor através dos registos de análises laboratoriais feitas em agosto de 2020, segundo a norma europeia EN 13016-1:2018.

## 3.3. Análise de Risco - FMEA

A realização da análise de modos de falha e seus efeitos teve início na identificação de todas as potenciais fontes de emissão dos tanques de armazenagem, listadas no documento de referência "*Emissions from Storage*" de 2006.

De seguida, reuniram-se alguns modos de falha oficialmente reconhecidos pela norma internacional ISO 14 224:2016 "*Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Collection and exchange of reliability and maintenance data for equipment*" [39]. Estes modos de falha foram associados às fontes de potencial emissão de modo a criar uma FMEA mais estruturada e virada, não só para a segurança operacional, mas também para o risco ambiental.

O processo de recolha e preenchimento de causas, efeitos e medidas de controlo de cada modo de falha foi levado a cabo através de uma sessão de *Brainstorming*, e posteriormente complementada com dados da literatura.

Na fase de atribuição de classificações dos parâmetros de Severidade, Ocorrência e Detecção foi feita com base em análises de risco HAZOP, feitas previamente na refinaria e fornecidas para complementação da presente avaliação de risco, e recorrendo a dados de fiabilidade do manual OREDA [40].

A partir dos dados relativos às taxas de falha de artigos de manutenção e de cada causa associada aos diferentes modos de falha, foi possível estimar o parâmetro Ocorrência para uma grande parte dos modos de falha em estudo. Por outro lado, as classificações dos parâmetros Severidade e Detecção foram ponderadas e arbitrariamente destacadas recorrendo à descrição detalhada de cada classificação, assim como alguns dados históricos encontrados na literatura.

## APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Na primeira fase deste estudo foram calculadas emissões fugitivas a partir da armazenagem de 14 produtos distintos dos quais crudes, nafta, gasóleos, gasolinas, petróleo, jet e fuel. No caso dos gasóleos, gasolinas e fuel fez-se a distinção do produto acabado e do componente. Um produto componente não tem obrigatoriedade de cumprir as especificações impostas pelas normas europeias para os combustíveis comercializados, pois servem para utilizar em *blendings* ou como matéria-prima de outras unidades. Por outro lado, o produto com desígnio “acabado” tem obrigatoriedade de seguir as especificações em vigor, que no caso do gasóleo é a EN590 e para a gasolina é a EN228.

### 4.1. Estimativa das emissões fugitivas de COV da armazenagem da RS no ano de 2020

Estimou-se que em 2020 foram emitidas cerca de 785.7 toneladas de COV sob a forma de emissões fugitivas. Na Tabela seguinte encontram-se especificados os valores das emissões oriundas dos vários produtos armazenados no parque da Refinaria de Sines, dos quais se podem destacar a nafta e os crudes, responsáveis por 46.6% e 15.4% das emissões respetivamente. Através do gráfico da Figura 4.1, que demonstra as quantidades de compostos orgânicos voláteis emitidas da armazenagem dos vários produtos manuseados na RS, é possível comprovar que 80% das emissões fugitivas estão concentradas em quatro produtos: nafta, crude, gasolina e carros tanques. Os valores encontram-se tabelados na Tabela A.1 e podem ser consultados no Apêndice A.

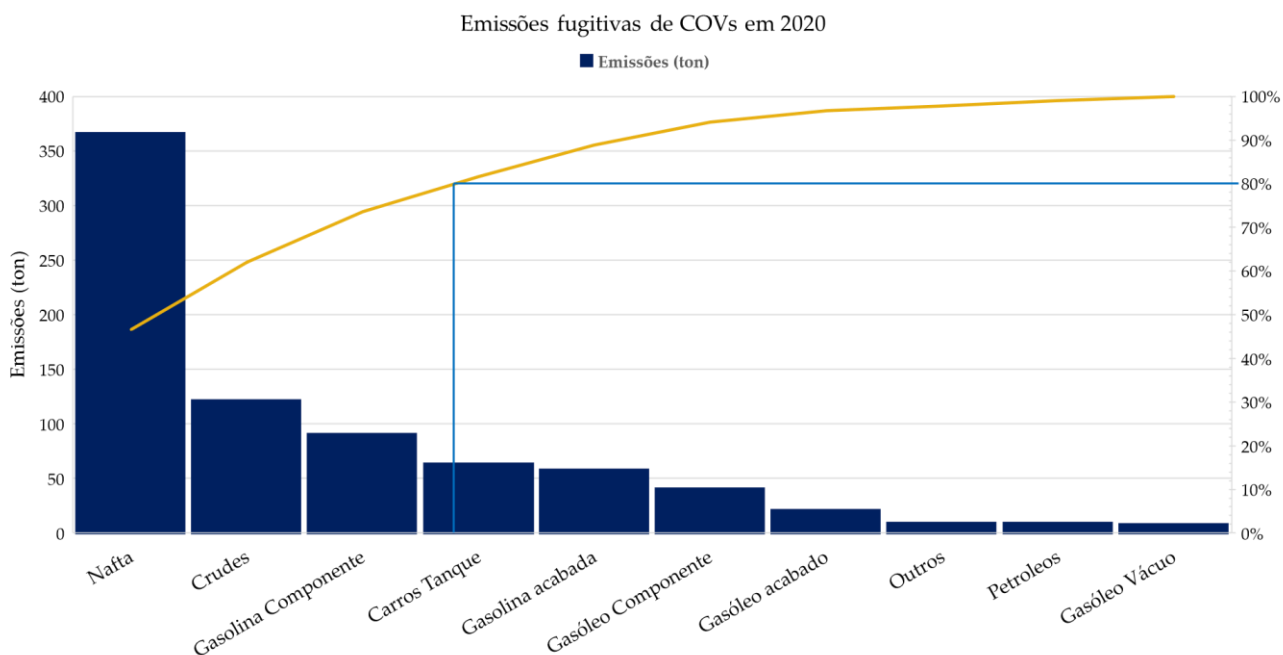


Figura 4.1 - Emissões fugitivas de COV em 2020

Existem vários fatores que tiveram impacto na quantidade de emissão tais como o volume de produto movimentado, as propriedades de cada produto e o tipo de tanque em que foram armazenados. O volume de produto movimentado traduz-se no número de vezes que entrou produto nos tanques que, tal como foi discutido na secção 1.6, é uma das operações com maior influência na emissão de COV em tanques de teto fixo, dando origem às *Working losses*. No gráfico expresso na Figura 4.2, que traduz a quantidade de emissões fugitivas face ao volume de produto movimentado (em m<sup>3</sup>), é possível verificar que estes dois parâmetros não se relacionam proporcionalmente. É de destacar que a nafta, produto que mais emissões originou, foi o oitavo produto mais movimentado, cerca de 1 086 400 metros cúbicos, enquanto o crude apresenta um volume movimentado de quase 10 milhões de metros cúbicos e gerou 3 vezes menos quantidade de emissões fugitivas.

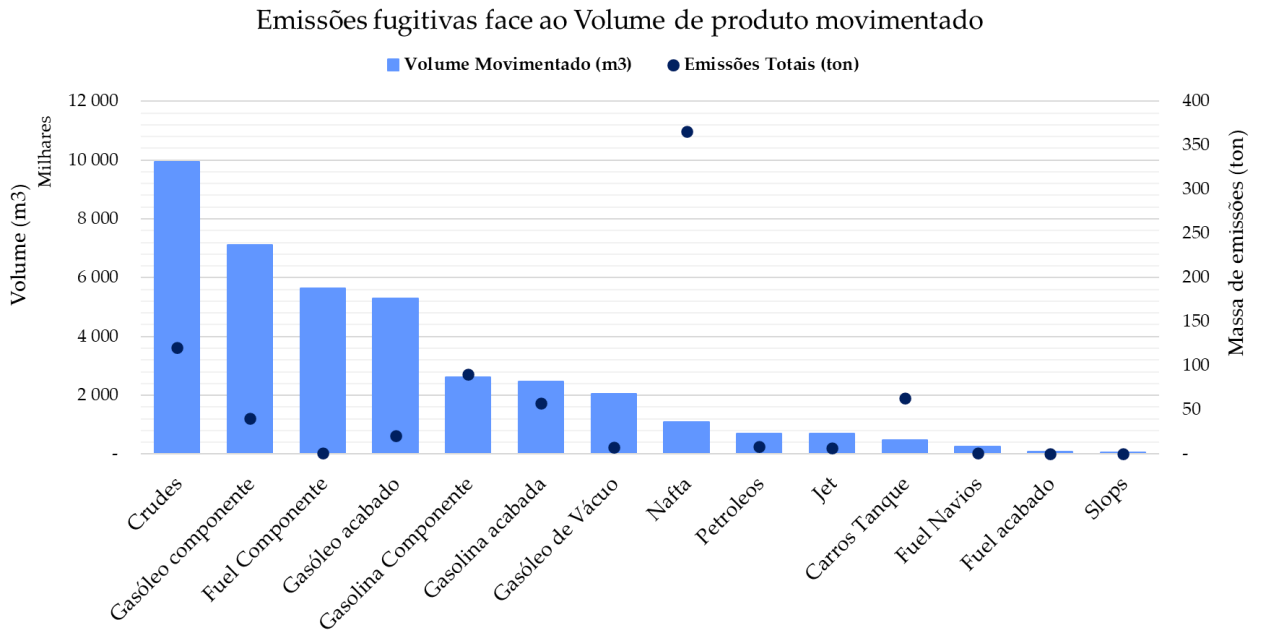


Figura 4.2 - Comparação entre volume de produto movimentado e quantidade de COV emitida

No Apêndice B podem ser consultados os valores relativos à tancagem, número de tanques, volume de produto manuseado e emissões totais expressos na Tabela B.1, bem como o gráfico relativo ao produto movimentado e quantidade de emissões de cada tanque (Figura B.1).

O presente estudo foi feito a uma totalidade de 130 tanques, dos quais 77 era tanques de teto fixo, 42 de teto flutuante e 11 de ecrã flutuante. Pelo gráfico representado pela Figura 4.3 é visível que mais de metade das emissões (57%) são resultantes de tanques de teto fixo, das quais mais de metade provém de perdas resultantes da respiração dos tanques (*Standing losses*). A última afirmação pode, por sua vez, ser validada com os dados da Tabela 4.1 que mostra que apesar dos tanques de teto flutuante apresentarem uma maior tancagem, os tanques de teto fixo são os maiores contribuidores para as emissões por apresentarem um volume de produto movimentado superior.

Por outro lado, os tanques de teto flutuante são responsáveis por 39% das emissões, sendo que a maioria das perdas é proveniente dos acessórios do convés (*Deck fittings*).

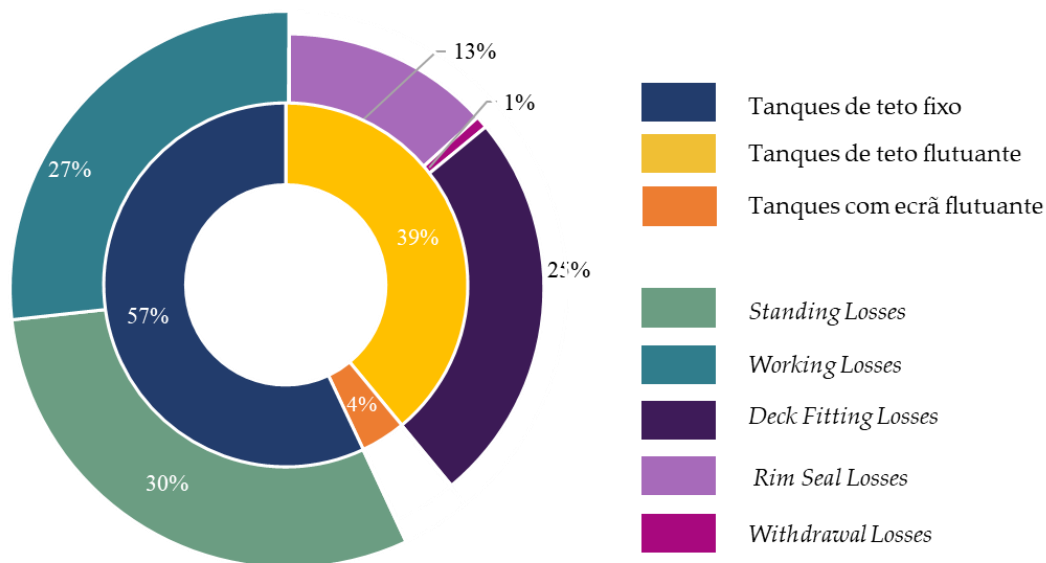


Figura 4.3 - Tipos de emissões provenientes dos vários tipos de tanques

Tabela 4.1 - Parâmetros da armazenagem dos vários tanques

| Tipo de tanque            | Tancagem  | Emissões (%) | Nº de tanques | Volume movimentado (m <sup>3</sup> ) |
|---------------------------|-----------|--------------|---------------|--------------------------------------|
| Tanque de teto flutuante  | 1 902 000 | 39           | 42            | 17 861 855,1                         |
| Tanque com ecrã flutuante | 77 000    | 4            | 11            | 1 359 966,9                          |
| Tanque de teto fixo       | 1 185 400 | 57           | 77            | 19 263 573,6                         |

O último fator que deve ser tido em conta no estudo das emissões fugitivas de COV é as propriedades físico-químicas dos produtos, nomeadamente a pressão de vapor de cada produto. Esta variável traduz a volatilidade de um líquido na medida em que quanto maior for a pressão de vapor, mais volátil é líquido e, por consequência, menor será o seu ponto de ebulição. Com esta informação é possível relacionar as quantidades de compostos orgânicos voláteis libertados com o tipo de produto em questão. Esta correlação encontra-se claramente explícita na Figura 1.2 da secção 1.2, de onde é possível retirar que a nafta é uma das primeiras frações a ser separada por ser altamente volátil, enquanto o crude é dos produtos menos voláteis, com um ponto de ebulição perto dos 400 °C.

A Tabela 4.2 sumariza as tensões de vapor dos compostos em questão, obtidos através da simulação em Aspen HYSIS com exceção da nafta. As tensões de vapor na tabela estão expostas sob forma de tensões de vapor RVP, ou seja, foram determinadas segundo um método ASTM, o que permite a sua comparação.

Tabela 4.2 - Tensões de vapor RVP

| Produto  | Tensão de vapor (em kPa) |
|----------|--------------------------|
| Nafta    | 84                       |
| Gasolina | 40 - 80                  |
| Crude    | 0,3                      |
| Gasóleo  | 0,12                     |

É possível verificar que dos quatro principais produtos emissores, a nafta é a que tem maior tensão de vapor, logo é o produto mais volátil e, conseqüentemente, o mais predisposto a gerar emissões fugitivas.

#### 4.1.1. Comparação com as emissões do ano de 2019

O ano 2019 registou uma quantidade superior de emissões fugitivas de COV, cerca de 814.5 toneladas, quando comparado com o ano pandémico. Estes valores encontram-se representados no gráfico da Figura 4.4 e podem ser consultados na Tabela C.1 do Apêndice C.

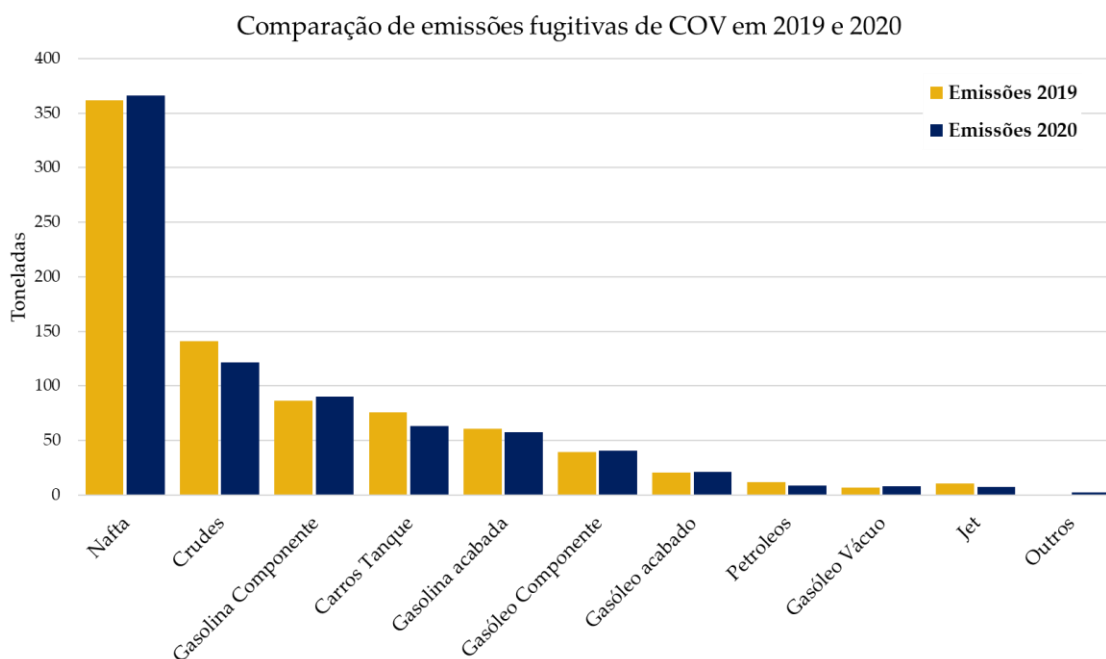


Figura 4.4 - Comparação de emissões fugitivas dos anos 2019 e 2020

O ano de 2020 ficou marcado pelo início da pandemia do vírus SARS-CoV-2. Para responder à crise pandémica instalada a nível global, foi necessário impingir medidas que minimizassem a deslocação das populações de modo a prevenir a propagação do vírus. Uma das conseqüências diretas dessas medidas foi a quebra do consumo de combustíveis, fruto de inú-

meros isolamentos obrigatórios ao longo do ano. Seria, então, de esperar que as emissões fugitivas de produtos acabados como a gasolina acabada, gasóleo acabado e jet, sofressem uma redução, tendo em conta que não foram tão consumidos.

O gráfico da figura anterior revela que de modo geral as expectativas confirmam-se, contudo existem exceções em que as emissões foram superiores ao ano pré-pandémico, são elas a nafta, a gasolina componente e os gasóleos (componente, vácuo e acabado). Esta incongruência pode ser, em parte, explicada pela diferença de movimentações de produto, pois produtos armazenados em tanques de teto fixo emitem grande parte das emissões fugitivas através de *Working losses*, como é o caso da nafta. O gráfico da figura seguinte compara o volume de produto transferido nos dois anos, onde é possível confirmar que no caso dos gasóleos (por norma armazenados em tanques de teto fixo) houve mais produto movimentado em 2020, pelo que é justificável as emissões serem maiores nesse ano.

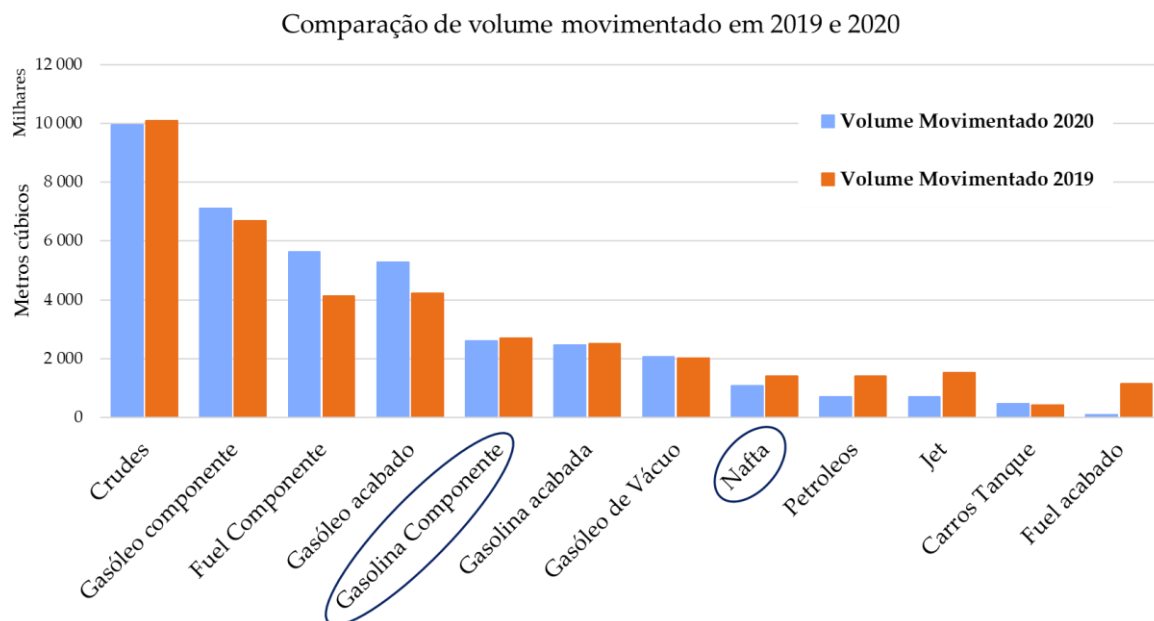


Figura 4.5 - Comparação do volume de produto movimentado em 2019 e 2020

## 4.2. Análise FMEA aos tanques de armazenagem da RS

A análise de risco posta em prática foi uma FMEA, realizada com o intuito de avaliar os tanques de armazenagem na ótica da segurança e grau de emissões fugitivas dos mesmos. O objetivo residiu no apuramento das operações que refletiram um maior impacto na libertação de COV, bem como os possíveis riscos associados a cada uma dessas operações. É importante sublinhar que para além das operações de rotina normais dos tanques, os acidentes também consistem numa fonte de potencial emissão de COV fugitivas e, por esta razão a FMEA construída também se focou no aspeto de segurança operacional.

De todos os métodos de avaliação de risco optou-se por efetuar uma análise do tipo FMEA por esta constituir um método tanto quantitativo, como qualitativo, de fácil interpretação do risco e cuja complexidade é adaptável ao sistema em estudo.

#### **4.2.1. Levantamento das MTD aplicadas aos tanques de armazenagem da RS**

Numa primeira fase realizou-se um levantamento de todas as melhores técnicas disponíveis atualmente em vigor na refinaria. Teve-se por base o documento de referência "*Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage*", introduzido na Secção 2.2, e trabalhou-se conjuntamente com a área da Movimentação de Produto (responsável pela gestão e logística do parque de tanques de armazenagem da RS) para reunir toda a informação necessária sobre o tópico. Na Tabela 4.3 encontram-se explicitadas todas as MTD atualmente vigentes no parque de tanques, com relevância para a presente dissertação.

Relativamente às MTD aplicáveis aos dois tipos de tanques (segmento 5.1.1.1 da Tabela 10), é possível verificar que, à exceção do parâmetro 5.1.1.1.F ii), todas as medidas se encontram implementadas na RS em certo ponto. No que toca a MTD específicas para tanques de teto flutuante, não se registaram algumas medidas referentes à cobertura do tanque (segmentos 5.1.1.2 C, D. iii), e E). Por outro lado, a instalação de sistemas de tratamento de vapores para tanques de teto fixo, foi a única medida em falta na lista de sugestões do documento de referência. Todas estas medidas acarretam custos acrescidos pois implicam mudanças estruturais nos tanques, o investimento em tecnologias de recuperação de vapor e ações logísticas avançadas, o que dificulta a sua aplicação imediata.

Tabela 4.3 - Levantamento de MTD praticadas na RS - (parte 1/4)

|                       |        | MTD   | Implementação da MTD | Descrição   |
|-----------------------|--------|---|----------------------|---|
|                       |        | <b>5.1.1.1 - Princípios gerais para prevenção e redução de emissões</b>       |                      |   |
|                       |        | <b>5.1.1.1.A</b>  |                      |   |
| Design dos tanques    | A.i)   | Ter em conta as propriedades físico-químicas do produto                       | Sim                  | As MTD enunciadas foram tidas em conta na fase de projeto dos tanques segundo a BES-0800                |
|                       | A.ii)  | Nível de instrumentação e número de operadores necessária                     | Sim                  |   |
|                       | A.iii) | Forma de como os operadores são notificados de desvios operacionais (alarmes) | Sim                  |   |
|                       | A.iv)  | Grau de segurança de armazenamento  | Sim                  |   |
|                       | A.v)   | Qualidade do equipamento com base em experiências passadas                    | Sim                  |   |
|                       | A.vi)  | Plano de inspeção e manutenção  | Sim                  |   |
|                       | A.vii) | Plano de ações em caso de emergência  | Sim                  |   |
|                       |        | <b>5.1.1.1.B</b>  |                      |   |
| Inspeção e manutenção | B. i)  | Implementação de um plano de inspeção baseado no risco (RBI)                  | Sim                  | É implementado o PIT (Plano de Inspeções de Tanque) responsabilidade da área de Movimentação de Produto |
|                       | B.ii)  | Implementação de um plano de manutenção centrado na fiabilidade (RCM)         | Sim                  |   |
|                       | B.iii) | Realização de inspeções de rotina   | Sim                  |   |
|                       | B.iv)  | Realização de inspeções <i>in-service</i>                                     | Sim                  |   |
|                       | B.v)   | Realização de inspeções <i>out-of-service</i>                                 | Sim                  |   |

Tabela 4.3 - Levantamento de MTD praticadas na RS - (parte 2/4)

|                      |           | MTD  | Implementação da MTD | Descrição  |
|----------------------|-----------|--|----------------------|--|
|                      | 5.1.1.1.C |  |                      |  |
| Localização e Layout | C. i)     | Os tanques devem estar localizados em locais bem ventilados                                  | Sim                  | O parque de tanques respeita todas as normas de segurança. Aquando da construção dos tanques foi prevista a sua localização numa zona com maior impermeabilização natural. |
|                      | C. ii)    | Os tanques devem estar distanciados dos limites do parque de armazenagem                     | Sim                  |  |
|                      | C. iii)   | Devem estar distanciados de edifícios ocupados   | Sim                  |  |
|                      | C. iv)    | Devem estar distanciados de fontes de ignição  | Sim                  |  |
|                      | C. v)     | Devem estar distanciados de zonas de atividades de carga e descarga                          | Sim                  |  |
|                      | C. vi)    | Devem estar distanciadas de zonas de alta atividade fabril                                   | Sim                  |  |
|                      | C. vii)   | A localização dos tanques deve ser acessível em caso de intervenções de emergência           | Sim                  |  |
|                      | C. viii)  | Os tanques devem estar distanciados entre si segundo uma distância de segurança especificada | Sim                  |  |
|                      | C. ix)    | Devem estar afastados de bacias hidrográficas se possível                                    | Sim                  |  |
|                      | 5.1.1.1.D |  |                      |  |
| Cor dos tanques      | D. i)     | Aplicar uma cor com refletividade luminosa/térmica superior a 70%                            | Sim                  | Os tanques foram pintados de acordo com a especificação para minimização de emissão de COVs. Alguns possuem chapa de alumínio com primário adequado.                       |
|                      | D. ii)    | Em alternativa, aplicar uma proteção solar em tanques menores                                | Não apurado          |  |

Tabela 4.3 - Levantamento de MTD praticadas na RS - (parte 3/4)

|                                      |           | MTD  | Implementação da MTD | Descrição  |
|--------------------------------------|-----------|--|----------------------|--|
|                                      | 5.1.1.1.E |  |                      |  |
| Princípio de minimização de emissões | E. i)     | Minimizar as emissões associadas a operações na armazenagem, transferência e manuseamento que tenham um impacto negativo no ambiente | Sim                  | Esta MTD passa pela prevenção de emissões e não sua pela redução quando possível                                     |
|                                      | 5.1.1.1.F |  |                      |  |
| Monitorização de COV                 | F. i)     | Cálculo das emissões usando metodologias desenvolvidas pela API, US EPA (TANKS) e CEFIC/EVCM   | Sim                  | A estimativa das emissões fugitivas de COVs é feita anualmente através do <i>software</i> TANKS                      |
|                                      | F. ii)    | Aplicação de técnicas de monitorização (como por exemplo, o DIAL) para medição dessas emissões                                       | Não                  |  |
|                                      | 5.1.1.1.G |  |                      |  |
| Sistemas dedicados                   | G. i)     | Aplicação de tecnologias de abate de emissões de um grupo de produtos apenas   | Sim                  | Aplicação de sistemas de botoneiras, atuadores, detetores e válvulas de segurança cruciais na prevenção de acidentes |

Tabela 4.3 - Levantamento de MTD praticadas na RS - (parte 4/4)

|                           |                | MTD  | Implementação da MTD | Descrição   |
|---------------------------|----------------|--|----------------------|---|
|                           |                | <b>5.1.1.2 - Considerações específicas dos tanques</b>   |                      |   |
| Tanques de teto flutuante | 5.1.1.2.C      | Instalação de um teto flutuante de contacto direto ( <i>double-deck</i> ) preferencialmente; havendo o teto flutuante de não-contacto (pontoon) em alternativa | Não                  | Na RS só existem tanques de teto flutuante de não-contacto  |
|                           | 5.1.1.2.D i)   | Aplicação de um flutuador no poste-guia ranhurado  | Sim                  | Implementado  |
|                           | 5.1.1.2.D ii)  | Aplicação de uma manga no poste-guia ranhurado   | Sim                  | Implementado  |
|                           | 5.1.1.2.D iii) | Aplicação de “meias” nas pernas do teto  | Não                  | Não implementado  |
|                           | 5.1.1.2.E      | Instalação de uma cúpula   | Não                  | Não implementado  |
|                           | 5.1.1.2.F      | Utilização de agitadores para tanques de armazenamento de produtos com alto teor de partículas   | Sim                  | Tanques de crude possuem agitadores   |
| Tanques de teto fixo      | 5.1.1.2.G      | Implementação de sistemas de tratamento de vapores em tanques de armazenagem de substâncias voláteis tóxicas (T), muito tóxicas (T+) ou carcinogénicas         | Não                  | Não implementado  |
|                           | 5.1.1.2.H      | Instalação de um ecrã flutuante de contacto direto ( <i>double-deck</i> ) preferencialmente; havendo o ecrã flutuante de não-contacto (pontoon) em alternativa | Sim                  | Existe uma totalidade de 11 tanques com ecrã flutuante  |
|                           | 5.1.1.2.I      | Utilização de uma válvula PVR ajustada ao valor mais alto consistente com os critérios do tanque   | Não aplicável        | Esta MTD só é válida para tanques de capacidades < 50 m <sup>3</sup> , que não existem no parque de tanques |
|                           | 5.1.1.2.H      | Utilização de agitadores para tanques de armazenamento de produtos com alto teor de partículas   | Sim                  | Tanques de crude possuem agitadores   |

## 4.2.2. Análise de risco FMEA

O primeiro passo para a construção da FMEA foi identificar todas as fontes de emissão possíveis de cada tipo de tanque, para tal recorreu-se ao documento de referência anteriormente mencionado, onde se encontram discriminadas todas essas fontes [14]. O passo seguinte consistiu na delimitação dos limites do sistema, a partir do qual é possível identificar todos os componentes integrantes do sistema de tanques de armazenagem. Uma vez identificadas as operações causadoras de emissões e o equipamento envolvido, conjecturou-se sobre os possíveis modos de falha recorrendo à técnica de *Brainstorming* e pesquisa bibliográfica.

O esquema da Figura 4.6 representa uma adaptação dos limites delimitados sugeridos pela norma ISO 14 224:2016 sobre a "recolha e troca de dados de fiabilidade e manutenção para equipamentos" da indústria petroquímica [39].

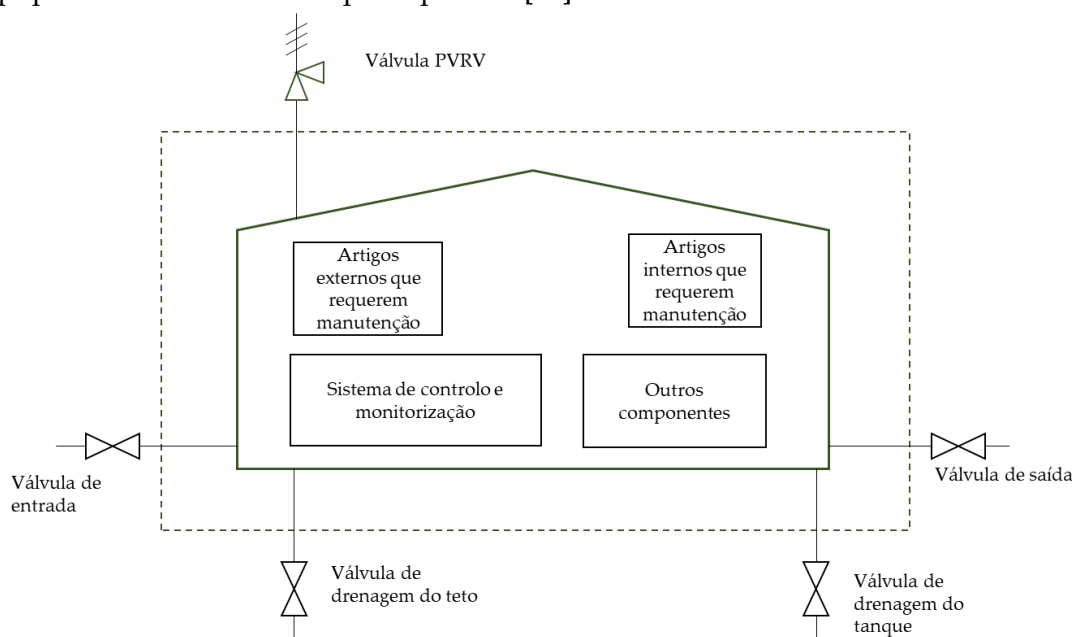


Figura 4.6 - Limites delimitados do sistema dos tanques de armazenagem [39] (adaptado)

Na Tabela D.1 presente no Apêndice D encontram-se especificados os componentes associados a cada uma das subunidades representadas no esquema da Figura 4.6.

O processo de listagem de todos os modos de falha teve início após uma primeira associação dos vários componentes a cada operação, bem como as suas causas e consequências apoiadas pela respetiva literatura. Foi construída uma FMEA para os tanques de teto fixo e teto flutuante, representada pela Tabela 4.5. A atribuição das classificações referentes aos parâmetros de ocorrência [29], severidade [28, 29] e deteção [39], teve na sua base uma pesquisa intensa de dados de fiabilidade e respeitou uma escala de 0 a 10, cujo significado é demonstrado pela Tabela 4.4 (na Tabela E.1 do Apêndice E pode ser consultada em maior detalhe as definições da classificação de cada parâmetro).

Tabela 4.4 - Classificações dos parâmetros O, S e D e respectivos termos linguísticos

| Classificação | Ocorrência              | Severidade                        | Deteção                             |
|---------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 10            | Extremamente alta       | Altamente severo sem aviso prévio | A pedido                            |
| 9             | Muito alta              | Altamente severo com aviso prévio | Manutenção corretiva                |
| 8             | Repetitivo              | Muito severo                      | Observação casual                   |
| 7             | Alta                    | Severo                            | Interferência com produção          |
| 6             | Moderadamente alta      | Severidade moderada               | Monitorização contínua de condição  |
| 5             | Moderado                | Severidade baixa                  | Teste de pressão                    |
| 4             | Relativamente baixo     | Severidade muito baixa            | Monitorização periódica de condição |
| 3             | Baixo                   | Severidade reduzida               | Inspeção                            |
| 2             | Remoto                  | Severidade mínima                 | Testagem funcional                  |
| 1             | Praticamente impossível | Nenhuma                           | Manutenção periódica                |

Após a definição de cada modo de falha, feita caracterização das respectivas causas e consequências e atribuídas as classificações dos parâmetros, foi determinado o número de prioridade de risco (PNR) dado pela equação seguinte.

$$PNR = O \times S \times D$$

Equação 4.1 - Número de prioridade de risco

Tabela 4.5 - FMEA aos tanques de armazenagem - (parte 1/2)

| Potencial fonte de emissão | ID                                  | Modo de falha                         | Efeito da falha   | S | Causas da falha  | O   | Medidas de controlo  | D  | PNR |
|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--|---|--|----|-----|
| Enchimento                 | 1.1.1                               | Leitura anormal do indicador de nível | Excedência do nível máximo de líquido no tanque que pode levar ao extravasamento ou fuga de produto   | 8 | Indicação defeituosa do nível Alto e Muito Alto do tanque<br>Falha no transmissor de nível<br>Falha na indicação visual (operador) | 5   | Garantia de um regime de calibração dos aparelhos<br>Implementação de sistemas de alarmes e/ou válvulas de fecho automáticas       | 4  | 160 |
|                            | 1.2.1                               | Fuga externa do meio (produto)        | Danificação dos equipamentos e perda de produto   | 6 | Abertura accidental dos drenos superior e inferior   | 5   | Inspeções semanais<br>Sistema de válvulas semi ou totalmente automatizadas   | 1  | 30  |
|                            | 1.2.2                               |                                       |   |   | Desgaste devido à corrosão   | 1   | Adição de inibidores de corrosão ou aplicação de proteção catódica<br>Implementação de um plano de inspeção baseado no risco (RBI) | 3  | 18  |
|                            | 1.2.3                               |                                       |   |   | Avaria na válvula de anti retorno  | 1   | Manutenção preventiva  | 1  | 6   |
|                            | 1.3.1                               | Excesso de fluido                     | Fissura no tanque que pode levar a prejuízos materiais e comercial.<br>Transbordamento.   | 8 | Velocidade elevada do fluido a entrar no tanque, fruto do funcionamento em simultâneo de duas bombas                               | 1   | Definição de velocidade do fluido com duas bombas em funcionamento simultâneo inferior à velocidades máxima de entrada no tanque   | 7  | 56  |
|                            | 1.3.2                               |                                       |   |   | Indicador de nível defeituoso  | 5   | Garantia de um regime de calibração dos aparelhos<br>Implementação de sistemas de alarmes e/ou válvulas de fecho automáticas       | 4  | 160 |
|                            | 1.4.1                               | Fuga externa da utilidade             | No caso de ser necessária refrigeração interna, a fuga da utilidade leva à contaminação de produto ou pode conduzir a acidentes graves            | 4 | Desgaste do permutador devido à corrosão   | 1   | Adição de inibidores de corrosão ou aplicação de proteção catódica   | 4  | 16  |
|                            | 1.4.2                               |                                       |   |   | Manutenção insuficiente  | 2   | Seguimento do plano de manutenção periódico  | 1  | 8   |
|                            | 1.5.1                               | Entupimento/sufoco                    | Restrição total ou parcial do caudal de entrada do tanque levando ao adiamento da operação por tempo indefinido e incumprimento de prazos         | 4 | Presença de contaminações, objetos, lamas, etc à entrada do tanque   | 1   | Cumprimento do Plano de Intervenção de Tanques (PIT)<br>Utilização de aditivos como dispersantes de lamas ou agentes amaciantes    | 4  | 16  |
|                            | 1.6.1                               | Deficiência estrutural                | Fissura no equipamento (tubagem de alimentação, válvula de entrada, tanque), culminando na perda de produto com risco elevado de acidentes graves | 8 | Desgaste material devido às condições climáticas   | 1   | Ações de manutenção periódica  | 1  | 8   |
| 1.6.2                      | Desgaste material devido à corrosão |                                       |   |   | 4  | Seleção de materiais de construção resistentes ao produto<br>Encaminhamento de águas pluviais para o coletor de drenagem<br>Manutenção preventiva | 1  | 32 |     |
| Vazamento                  | 2.1.1                               | Leitura anormal do indicador de nível | Ultrapassagem do nível mínimo de líquido no tanque que pode levar a complicações operacionais e criar custos adicionais para resolver o problema  | 2 | Indicação defeituosa do nível Baixo e Muito Baixo do tanque  | 5   | Garantia de um regime de calibração de aparelhos   | 1  | 10  |
|                            | 2.2.1                               | Fuga externa do meio (produto)        | Perda de produto  | 2 | Drenagem accidental de produto   | 7   | Manutenção periódica   | 1  | 14  |
|                            | 2.3.1                               | Entupimento/sufoco                    | Restrição total ou parcial do caudal de saída do tanque levando ao adiamento da operação por tempo indefinido e incumprimento de prazos           | 4 | Acumulação de lamas à saída do tanque  | 2   | Cumprimento do Plano de Intervenção de Tanques (PIT)<br>Utilização de aditivos como dispersantes de lamas ou agentes amaciantes    | 4  | 32  |
|                            | 2.4.1                               | Deficiência estrutural                | Rutura no equipamento (tubagem de saída, válvula de saída, tanque) como causa direta de perda de produto com risco elevado de acidentes graves    | 8 | Desgaste material devido às condições climáticas   | 3   | Cumprimento do Plano de Intervenção de Tanques (PIT)   | 1  | 24  |
|                            | 2.4.2                               |                                       |   |   | Desgaste material devido à corrosão  | 4   | Aplicação de revestimento ou proteção catódica<br>Manutenção preventiva  | 1  | 32  |
|                            | 2.4.3                               |                                       |   |   | Existência de fraturas ou fissuras pontuais no equipamento   | 1   | Construção de um dique para contenção de fluido em caso de derramamento de produto   | 3  | 24  |

Tabela 4.5 - FMEA aos tanques de armazenagem - (parte 2/2)

| Potencial fonte de emissão           | ID    | Modo de falha                                  | Efeito da falha  | S  | Causas da falha   | O  | Medidas de controlo  | D | PNR |
|--------------------------------------|-------|--|--|----|---|----|--|---|-----|
| Respiração                           | 3.1.1 | Transferência de calor defeituosa              | Volume de emissões elevado leva à perda de produto e traduz um impacto negativo comercial e ambientalmente   | 2  | Cor do reservatório com baixa refletividade de calor  | 1  | Aplicar uma cor de alta refletividade térmica ou luminosa (pelo menos 70%), branco ou cinzento por exemplo   | 1 | 2   |
|                                      | 3.2.1 |  |  |    | Discoloração local nas paredes dos tanques  | 1  | Aplicação de um sistema de tratamento de vapores   | 1 | 2   |
| Blanketing                           | 4.1.1 | Falha na regulação da pressão                  | Formação de uma atmosfera explosiva de hidrocarbonetos voláteis com alto risco de ocorrência de explosões e incêndios  | 10 | A regulação da válvula de controlo de pressão (PCV) é superior à do respiro   | 2  | Válvulas PVRV  | 3 | 60  |
|                                      | 4.1.2 | Falha na regulação da concentração de oxigénio |  |    | Falha no sistema de <i>feedback loop</i> de oxigénio  | 3  | Manutenção preventiva periódica aos analisador de oxigénio e gerador de azoto  | 1 | 30  |
| Amostragem                           | 5.1.1 | Ignição  | Risco de explosão  | 10 | Varetas de medição podem produzir aquecimento por fricção, centelhas ou eletricidade estática   | 3  | Utilização de materiais anti-faíscentes<br>Implementação de um sistema de combate a incêndios<br>Incorporação de aditivos antiestáticos ao produto | 3 | 90  |
| Drenagem                             | 6.1.1 | Drenagem acidental de produto                  | Perda de produto e consequente aumento de emissões de COVs   | 2  | Válvula de saída aberta (por esquecimento após drenagem de água da chuva)   | 7  | Automatização ou semi-automatização dos sistemas de válvulas de drenagem   | 7 | 98  |
|                                      | 6.1.2 |  |  |    | Caudal de drenagem demasiado elevado devido à rápida abertura da válvula  | 1  | Sistema de válvulas semi ou totalmente automatizadas   | 4 | 8   |
|                                      | 6.2.1 | Perda de fluabilidade (EFRT)                   | O telhado pode ser afundado no produto, provocando danos na parede dos tanques. Também aumenta o risco de incêndio devido aos vapores libertados   | 6  | Válvula de abastecimento de água aberta por tempo prolongado em conjunto com a válvula do dreno fechada<br>Drenos do teto fechados durante e após períodos de chuva           | 4  | Sistema de válvulas semi ou totalmente automatizadas   | 8 | 192 |
| Emissões fugitivas                   | 7.1.1 | Fugas de COV                                   | Perda de produto e contribuição para a deterioração da qualidade do ar. Consequente penalização pelas entidades ambientais reguladoras   | 2  | Deterioração material   | 7  | Plano de manutenção e inspeção<br>Cálculo das emissões usando metodologias desenvolvidas pela API, US EPA (TANKS) e CEFIC/EVCM                     | 1 | 14  |
|                                      | 7.1.2 |  |  |    | Alterações ambientais de pressão, temperatura ou insolação  | 10 | Aplicação de ecrãs flutuantes (tipo <i>pontoon</i> )   | 6 | 120 |
|                                      | 7.1.3 |  |  |    | Pobre selagem do teto (IFRT, EFRT)  | 5  | Selagem primária dos tetos   | 3 | 30  |
|                                      | 7.1.4 |  |  |    | Pobre selagem dos componentes do teto (EFRT)  | 5  | Aplicação de um flutuador no poste-guia ranhurado<br>Aplicação de uma manga no poste-guia ranhurado  | 3 | 30  |
| Limpeza                              | 8.1.1 | Deposição de lamas                             | Necessidade de um passo adicional de limpeza que leva ao encarecimento do processo de manutenção dos tanques   | 3  | Condições de armazenagem não adequadas que facilitam mecanismos de difusão molecular, gravitação e reatividade química do produto ou mau funcionamento de sistema de agitação | 2  | Adição de agitadores em tanques de armazenagem de líquidos com elevado quantidade de partículas (crude)<br>Procedimentos de limpeza manuais        | 8 | 48  |
| Aferição manual (sistema de gauging) | 9.1.1 | Transbordamento ( <i>overflow</i> )            | Pode causar incêndios de grandes dimensões, levando à perda de produto, infraestruturas e por isso, capital. Pode ainda levar à degradação do meio ambiente e ter consequências fatais para os trabalhadores | 8  | Falha instrumental no indicador de nível Alto e Muito Alto  | 5  | Garantia de um regime de calibração dos aparelhos  | 4 | 160 |
|                                      | 9.1.2 |  |  |    | Falha humana  | 3  | Ações de formação periódicas sobre segurança das operações<br>Acessibilidades de manuais de procedimentos com as respetivas precauções e medidas   | 8 | 192 |
|                                      | 9.2.1 | Reconciliação de volume errada                 | Falha na monitorização das transações pode levar à perda de produto  | 5  | Falha nos medidores de caudal   | 4  | Manutenção preventiva periódica assiduamente cumprido  | 1 | 20  |

Feito o estudo dos modos de falha aos tanques de armazenagem de teto fixo e teto flutuante, é possível distinguir seis modos de falha que sobressaem por refletirem um PNR superior a 100, são eles:

Tabela 4.6 - Modos de falha de alta prioridade

|                      |                                       |
|----------------------|---------------------------------------|
| <b>1.1.1</b>         | Leitura anormal do indicador de nível |
| <b>1.3.2</b>         | Excesso de fluido                     |
| <b>6.2.1</b>         | Perda de flutuabilidade (EFRT)        |
| <b>7.1.2</b>         | Fugas de COV                          |
| <b>9.1.1 e 9.1.2</b> | Transbordamento                       |

Resumem-se desta forma os modos de falha que apresentam maior risco, não só para os trabalhadores da RS, como para o ambiente pois qualquer incidente resultante destes modos de falha acaba por culminar em grandes volumes de emissões de COV. Por esta razão, deve ser prestada especial atenção às medidas de controlo a serem adotadas para prevenir e corrigir estes modos de falha.

É de notar que quatro dos seis artigos representados na Tabela 4.6, são resultantes de falhas instrumentais, nomeadamente os modos 1.1.1, 1.3.2, 6.2.1 e 9.1.1. Para além da implementação de um plano rigoroso de manutenção preventiva que deve ser levado a cabo periodicamente, a automatização do sistema de controlo é imperativa para precaver o agravamento das possíveis consequências destas falhas. Medidas que já estão a ser levadas a cabo pela Movimentação de Produto e RS em caso de acontecimento.

No caso do artigo 7.1.2, trata-se de um modo de falha com severidade mínima, contudo representa um modo de falha altamente relevante pela ocorrência extrema e difícil deteção. O volume de emissões fugitivas dos tanques com causa atribuída ao mecanismo de respiração dos mesmos é maior que qualquer outro tipo de perdas (cerca de 53% das emissões de 2020), tal como foi discutido na secção 4.1. Tal como mostram os resultados da estimativa das emissões fugitivas, as *Standing losses* têm associação direta aos tanques de teto fixo, pelo que na RS encontram-se a ser implementados ecrãs flutuantes numa parte destes tanques.

Por último, o modo de falha 9.1.2 ganha relevo, não só pela severidade acrescida, mas pela improvável deteção prévia, pelas suas causas terem raízes no erro humano, de modo que a deteção destas falhas é muito limitada aos sentidos do ser humano. Neste cenário, as medidas de controlo passam por ações de segurança periódicas e o estabelecimento de planos e manuais detalhados com as direções a tomar pelos operadores em caso de acidente.

Após o levantamento das medidas de controlo levadas a cabo na RS para cada modo de falha apurado, foi feito um cruzamento com as medidas consideradas as melhores técnicas disponíveis, cuja listagem pode ser consultada na secção 4.2.1. Desta forma foi possível avaliar, não só a eficácia das medidas por implementar, mas também o respetivo custo. A Tabela 4.7 mostra as medidas de controlo por adotar, bem como os custos de implementação e a sua deteção face à Criticidade de cada modo de falha, dada pela Equação 4.2.

$$C = O \times S$$

Equação 4.2 - Criticidade

Nesta análise acabaram por ser excluídos modos de falha cuja deteção era mínima, isto é, de valor 1, representativos dos modos de falha que tinham com uma das medidas de controlo "manutenção preventiva".

É possível observar que existem medidas transversais para diferentes modos de falha, nomeadamente a implementação de sistemas de deteção de fugas e de tratamento de vapores, principalmente por diferentes modos de falha surtirem efeitos semelhantes.

No caso de fugas não intencionais e muitas vezes inevitáveis, a aplicação de um sistema de recuperação de vapores é aconselhável e benéfico para a minimização de tais fugas. Estas unidades de recuperação de vapores (VRU) podem consistir em processos de adsorção, absorção, condensação ou separação por membranas e requerem uma via de captação posicionada na fonte de emissão (normalmente nos respiros), uma via de transporte dos vapores coletados e por fim a unidade de tratamento dos mesmos.

As medidas a adotar no artigo 7.1.1 relacionam-se diretamente com o foco da presente dissertação e representam uma medida crucial não só para deteção, mas também para a quantificação das emissões que resultem de qualquer fonte. Existem múltiplas tecnologias para esse fim, sendo uma das principais o DIAL, abordado em secções anteriores.

Tabela 4.7 - Medidas a extraordinárias a adotar

| ID    | PNR | Criticidade | Deteção | Nova medida a adotar  | Custo de implementação  | Nova Deteção |
|-------|-----|-------------|---------|---|---|--------------|
| 1.1.1 | 160 | 40          | 4       | Implementação de um sistema de deteção de fugas   | 18 000 + 3000€/ tanque por ano  | 2            |
| 1.3.1 | 160 | 40          | 4       | Implementação de um sistema de deteção de fugas   | 18 000 + 3000€/ tanque por ano  | 2            |
| 4.1.1 | 60  | 20          | 3       | Sistema de recuperação de vapores   | 80 000€/ tanque   | 1            |
| 5.1.1 | 90  | 30          | 3       | Sistema de tratamento de vapores  | VRU e OU [1 – 3,5 M €]  | 1            |
| 6.1.1 | 98  | 14          | 7       | Implementação de um sistema de deteção de fugas   | 18 000 + 3000€/ tanque por ano  | 2            |
| 7.1.1 | 14  | 14          | 1       | Aplicação de técnicas de monitorização para medição dessas emissões                                   | DIAL [200 000€ + (30 000 – 100 000€) /semana]<br>SOF [200 000€ + 30 000€/semana]<br>OGI [70 000 - 110 000€/ câmara] | 1            |
| 7.1.2 | 120 | 20          | 6       | Sistema de recuperação de vapores<br>Aplicação de ecrã flutuante (tipo <i>double deck</i> )           | 80 000€/ tanque<br>Ecrã flutuante [200 000 - 400 000€]  | 1            |
| 7.1.3 | 30  | 10          | 3       | Selagem dupla ou secundária   | 50 000 - 100 000€   | 1            |
| 7.1.4 | 30  | 10          | 3       | Aplicação de “meias” nas pernas do teto   | 6 000 €   | 2            |
| 8.1.1 | 48  | 6           | 8       | Automatização do sistema de limpeza   | Limpeza manual (500 000€)<br>Limpeza automatizada (315 000€)  | 3            |
| 9.1.1 | 160 | 40          | 4       | Automatização do sistema de <i>gauging</i> com aplicação de um sensor de medição de nível em contínuo | <b>Não apurado</b>  | 2            |
| 9.1.2 | 192 | 24          | 8       | Implementação de um programa de prevenção de <i>Overfill</i> ou deteção de fugas                      | 18 000 + 3000€/ tanque por ano  | 2            |

A relação custo/criticidade de cada medida a implementar pode ser observada no gráfico da Figura 4.7, onde é possível distinguir quatro quadrantes. No gráfico estão representados seis sistemas de controlo diferentes, figurativos das várias medidas listadas na tabela seguinte.

Tabela 4.8 - Sistemas de controlo

|                  |   |
|------------------|---|
| <b>Sistema A</b> | Implementação de um sistema de deteção de fugas                 |
| <b>Sistema B</b> | Sistema de tratamento de vapores                                |
| <b>Sistema C</b> | Sistema de recuperação de vapores                               |
| <b>Sistema D</b> | Aplicação de técnicas de monitorização para medição de emissões |
| <b>Sistema E</b> | Aplicação de ecrã flutuante (tipo <i>double deck</i> )          |
| <b>Sistema F</b> | Automatização do sistema de limpeza                             |

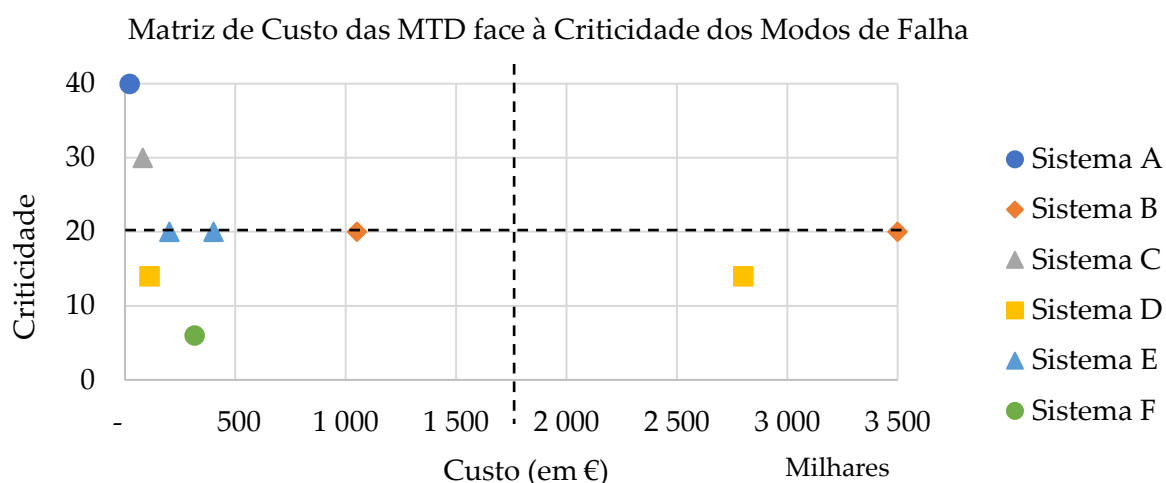


Figura 4.7 - Matriz de custo dos Sistemas de controlo

Com esta análise é possível visualizar e colocar em perspetiva os vários sistemas e os respetivos custos e, desta forma facilitar uma tomada de decisão face à sua implementação. Assim sendo, os sistemas situados nos quadrantes superiores representam as medidas a serem executadas com maior urgência devido à elevada Criticidade que acarretam, enquanto os sistemas posicionados abaixo do tracejado horizontal não recebem a mesma prioridade. Ao mesmo tempo, da esquerda para a direita encontram-se expostos os sistemas mais baratos e caros respetivamente.

Por fim, os sistemas A e C devem ser os primeiros a serem adotados, por serem os mais críticos e com menos custos associados. Os sistemas B e D apresentam mais que uma solução com uma vasta gama de custos, a modos que apesar de haver opções mais baratas, estas podem não ser as mais indicadas para a RS. Pela mesma lógica, o sistema F é então o sistema com menor Criticidade, pelo que pode ser empregue em última instância.

### 4.3. Comparação de tecnologias de monitorização

A terceira e última fase consistiu no *design* de um plano de monitorização em base real que pudesse ser aplicado no contexto do parque de tanques da RS. Para tal foram estudados dois tipos de tecnologias mais relevantes na atualidade.

A tomada de decisão sobre o tipo tecnologia a ser empregue na RS baseou-se numa série de parâmetros quantitativos e qualitativos, descritos nas secções seguintes, aos quais foi atribuída um peso consoante uma matriz definida.

#### 4.3.1. Detetor de COVs com difusor fixo - FALCO

Uma das tecnologias emergentes para deteção de emissões fugitivas baseia-se em detetores de fotoionização (PID), capazes de detetar uma vasta gama de COV em modo contínuo.

É o caso do detetor Falco da *ION Science*, indicado para quantificar COV em vastas áreas devido ao seu carácter difuso, e apto para operar em condições climáticas severas e em atmosferas condensantes por mérito da tecnologia anti tufão [41].

Este detetor é composto por dois módulos independentes, a unidade principal e o sensor PID, o que facilita a manutenção e substituição do elétrodo ou lâmpada. Cada detetor pode vir equipado com uma lâmpada, ora de 10.0 eV, ora de 10.6 eV, consoante o objetivo de utilização. Para a deteção de COV totais, a lâmpada de 10.6 eV é a mais indicada, enquanto a lâmpada de 10.0 eV é utilizada para deteção de compostos aromáticos totais. A lâmpada de *krypton* possuem um limite de utilização de 10 mil horas.

O mecanismo de sensor denominado MiniPID encontra-se representado através do esquema da Figura F.1 do Apêndice F, engloba uma membrana porosa externa, através da qual se difunde o gás captado, a lâmpada emissora de luz UV que induz a fotoionização das moléculas de gás, e o elétrodo situado entre os dois itens que separa os iões. A corrente elétrica criada é intensificada por um circuito elétrico incorporado, cujo *output* é traduzido pela voltagem gerada que varia segundo a concentração de gás [42].

Os detetores devem situar-se no local de fácil acesso, com boa circulação de ar e cuja probabilidade de detetar gás é maior. Deve ainda ser posicionado verticalmente de modo a proteger o sensor de chuva e da entrada de poeiras, e de modo a não contactar com diretamente com luz solar para não exceder a sua temperatura de operação. A única possível limitação logística é a obrigatoriedade de o local ter acesso ao sinal e responda aos requisitos energéticos necessários (12V a 40Vdc) [41].

#### 4.3.2. Tecnologia *Open-path* - OPSIS

A tecnologia *Open-path* desenvolvida pela empresa sueca OPSIS, é uma tecnologia de monitorização *fence-line*, ou seja, monitoriza toda uma área delimitada. Esta técnica pode operar com base na espectroscopia UV ou IV, cujo princípio de atuação foi previamente explicado na secção 2.4.1.

Esta tecnologia é composta por três componentes distintos: o emissor, um recetor e um analisador. Existem três modelos de analisadores que podem ser utilizados separada ou conjuntamente consoante o objetivo de monitorização (UV DOAS, FTIR DOAS, TDL). Uma das características dos analisadores é que basta um único analisador para detetar múltiplas trajetórias óticas definidas. O esquema de funcionamento desta tecnologia pode ser visualizado no Apêndice G para referência.

De modo a obter resultados mais rigorosos existe a opção de o sistema da OPSIS incorporar uma estação meteorológica de modo a obter dados referentes à temperatura, pressão, precipitação, velocidade e direção do vento.

Este método requer um planeamento logístico muito maior pelo facto de o recetor ter de estar obrigatoriamente conectado com o analisador, o que implica a necessidade de uma infraestrutura que abrigue esse componente do sistema. Adicionalmente, para garantir o bom funcionamento do analisador é necessário ainda, a instalação de unidades de refrigeração para prevenir o sobreaquecimento do sistema.

### 4.3.3. Matriz de comparação de tecnologias

Na determinação da tecnologia mais apropriada para monitorizar as emissões fugitivas provenientes dos tanques de armazenagem da RS, foram comparados múltiplos indicadores tanto quantitativos como qualitativos. Estes indicadores encontram-se expostos na tabela seguinte.

Tabela 4.9 - Indicadores de comparação de tecnologias

| Indicadores Qualitativos   | Indicadores Quantitativos  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Modo de operação</li> <li>- Segurança</li> <li>- Necessidade de calibração</li> <li>- Fiabilidade</li> <li>- Protocolo</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Aplicabilidade</li> <li>- Custo de instalação/investimento</li> <li>- Custo de operação</li> <li>- Número de parâmetros monitorizados</li> <li>- Erro/precisão</li> <li>- Robustez</li> <li>- Limiares analíticos (intervalos máximos de medição)</li> <li>- Sensibilidade</li> </ul> |

A determinação dos vários indicadores foi feita com base nas fichas técnicas de especificação de cada tecnologia e em duas conversas com os representantes de cada empresa, Nuno Cunha da EXIMO (distribuidora da ION Science) e Richard Münchmeyer da OPSIS, via Zoom.

É de notar que alguns dos critérios não foram totalmente preenchidos por falta de dados, pelo que não puderam servir de critérios de escolha, nomeadamente a robustez, fiabilidade, custo de operação e segurança. Os critérios que serviram de base para a escolha da tecnologia a implementar são a aplicabilidade, custo de investimento, limiares analíticos, sensibilidade e a precisão das leituras.

Comparando os últimos parâmetros mencionados, os detetores FALCO sobressaíram em quase todos eles. Revelou ser o mais eficaz na deteção de um vasto número de compostos, e representa um investimento 34 vezes inferior à tecnologia *Open-path* da OPSIS. Adicionalmente, os detetores FALCO apresentam uma menor sensibilidade, o que indica que grandes diferenças nas condições de operação não vão reproduzir um impacto significativo na deteção de COV. Por último os detetores FALCO possuem a hipótese de adotar limiares de deteção maiores, ideais para a deteção em tanques responsáveis por mais emissões.

Desta forma, a escolha caiu sobre os detetores PID FALCO, cujas características podem ser observadas e comparadas com a tecnologia da OPSIS na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Comparação das tecnologias de monitorização de emissões fugitivas de COV

| <b>Indicadores</b>   | <b>Detetor difuso FALCO</b>   | <b>OP SIS <i>Open-Path</i></b>   |
|--|---|--|
| <b>Operabilidade</b>                                       | Medição em contínuo   | Medição em contínuo  |
| <b>Aplicabilidade</b>                                      | +900  | +55  |
| <b>Segurança</b>   | Certificados IECEx, ATEX e QPS  | Não apurado  |
| <b>Custo de instalação/<br/>Investimento</b>               | > 2000 € por unidade principal<br>40 € pelo elétrodo<br>Investimento: equipamento     | 55 000 € por cada emissor/recetor<br>15 000 € por estação meteorológica<br>[75 000 € cada emissor/recetor]<br>Investimento: infraestrutura + equipamento |
| <b>Custo de operação</b>                                   | < 200 € lâmpada de 10.6 eV para manutenção  | Não apurado  |
| <b>Necessidade de calibração</b>                           | -Gás de calibração: isobutileno (2 pontos de calibração)                              | -1 calibração por ano<br>-Sistema de autocalibração built-in   |
| <b>Nº parâmetros monitorizados</b>                         | Concentração de gás em ppm ou mg/m <sup>3</sup>                                       | Concentração de gás em g/m <sup>3</sup> , mg/m <sup>3</sup> ou µg/m <sup>3</sup>   |
| <b>Fiabilidade</b>   | Não apurado   | + 3000 analisadores certificados em todo o mundo<br>Tecnologia com 35 anos   |
| <b>Erro/precisão</b>                                       | +/- 5% ou +/- 1 dígito  | 2% do valor medido ou igual ao limite de deteção   |
| <b>Robustez</b>  | Não apurado   | Span drift < 2%  |
| <b>Limiares analíticos (Intervalos máximos de medição)</b> | 0-10 ppm<br>0-50 ppm<br>0-1000 ppm<br>0-3000 ppm                                      | Dependente do composto:<br>0-100 g/m <sup>3</sup><br>0-100 µg/m <sup>3</sup>   |
| <b>Sensibilidade</b>                                       | 0-10 ppm: 0,001 ppm<br>0-50 ppm: 0,01 ppm<br>0-1000 ppm: 0,1 ppm<br>0-3000 ppm: 1 ppm | Span e Zero drift<br>< 2% por ano  |
| <b>Protocolo</b>   | RS 485 (Modbus)   | RS 232 (Modbus)<br>profibus<br>csv-files   |

## 4.4. Plano de monitorização de COV aplicado ao parque de tanques da RS

Na última parte do plano de monitorização, o intuito reside numa representação visual da implementação da tecnologia eleita. Para tal, foi feita uma reprodução do *layout* do parque de tanques da RS, representado segundo a Figura 4.8, onde é possível notar um esquema de cores associado. O objetivo é representar os tanques consoante a quantidade de COV emitidos segundo a estimativa de emissões fugitivas de 2020, discutida na secção 4.1. A cor vermelha é atribuída a tanques com emissões totais superiores ou igual a 10 toneladas, a amarelo são representados tanques emissores de 5 a 10 toneladas e a cor verde revela os tanques que emitem menos ou igual a 5 toneladas anualmente.

Tendo sido o detetor FALCO a via de monitorização eleita para o parque de tanques da RS, a localização dos aparelhos deve ter em conta a zona dos tanques com maior probabilidade de emissão. Em tanques de teto fixo, os respiros constituem a maior fonte de emissões resultantes da respiração e das perdas associadas às oscilações do nível de produto, enquanto em tanques de teto flutuante, as principais fontes de emissão são os componentes do teto.

A natureza difusa dos detetores FALCO concede-lhes a capacidade de captar facilmente gases emitidos em espaços abertos e garantir a deteção de largas quantidades de emissões, contudo é preciso garantir que captação emissões de todos os tanques. Por esta razão, optou-se por posicionar os detetores estrategicamente de modo a cobrir tanques emissores de quantidades mais críticas, ou seja, os tanques a vermelho. Os tanques a vermelho contabilizam cerca de 71% das emissões e, por isso, é-lhes concedido uma prioridade acrescida para deteção.

A direção predominante dos ventos também constitui um fator crucial na garantia de uma melhor deteção, na medida em que as emissões acabam por ser direcionadas para determinados locais consoante a orientação do vento. Ao colocar os detetores na linha de receção dessas emissões, um detetor consegue quantificar os gases emitidos de múltiplos tanques. Em Sines, a direção predominante dos ventos é no sentido Noroeste - Sudeste.

Ao todo foram implementados sete detetores, explícitas na Figura 4.8 pela numeração (1-7), dos quais os detetores 6 e 7 estariam posicionados ligeiramente acima da altura do respiro dos tanques, e os restantes detetores posicionar-se-iam até 1 metro acima da altura do teto. No final, a execução do plano de monitorização descrito representaria um investimento total de pelo menos 14 280€ e um custo de manutenção anual de 1400€ se se calibrar os aparelhos 1 vês por ano.

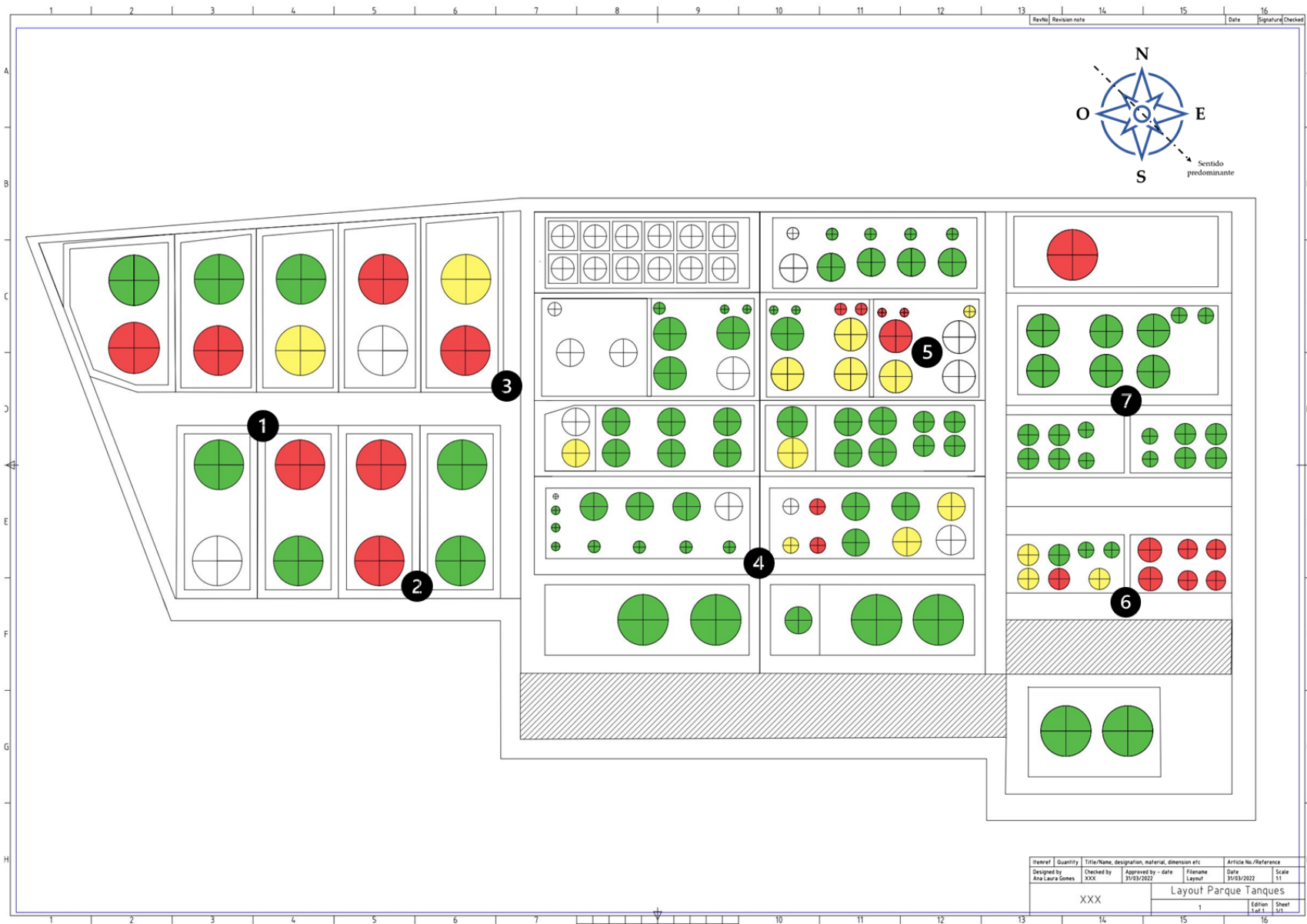


Figura 4.8 - *Layout* do parque de tanques da RS

## CONCLUSÃO E PROPORSTA DE TRABALHO FUTURO

A problemática da monitorização de emissões de compostos orgânicos voláteis é antiga e atualmente ainda consiste um desafio ambiental para as refinarias. A sua quantificação anual ainda é muitas vezes incorreta e pouco precisa por ser levada a cabo por métodos pouco fiáveis, como é o caso dos programas informáticos de estimativa de emissões. Na Refinaria de Sines, a monitorização de emissões fugitivas dos tanques de armazenagem é realizada através do *software* TANKS, a partir do qual se estimou que em 2020 o parque de tanques da Refinaria de Sines emitiu cerca de 785.7 toneladas de COV, maioritariamente provenientes da armazenagem de nafta em tanques de teto fixo.

Na refinaria, existem 77 tanques de teto fixo responsáveis pela armazenagem de gasóleos, nafta, jet, fuel e petróleo, que geraram perdas próprias da respiração dos tanques e de operações de enchimento. Por outro lado, os tanques de teto flutuante contam com 42 exemplares e armazenam apenas crude e gasolinas. A este último tipo de tanques verificaram-se perdas através dos componentes do teto dos tanques, aro de selagem e perdas associadas à descida do nível de líquido nos tanques.

Foram considerados três fatores principais responsáveis pelas emissões, dos quais o volume de produto movimentado, a tancagem e a pressão de vapor de cada produto. Verificou-se que o produto mais movimentado foi o crude, perto de 10 milhões m<sup>3</sup>, assim como o produto com maior tancagem, com mais de 1.3 milhões de m<sup>3</sup>. Contudo, a nafta consagrou-se o maior contribuidor de emissões fugitivas de COV, com cerca de 47% da totalidade, apesar de ser o oitavo produto mais movimentado e o nono com maior tancagem, levando à conclusão que a tensão de vapor dos produtos é um dos fatores mais impactantes na quantidade de emissões fugitivas de COV.

Destes dados resulta a mais importante conclusão de que a armazenagem de nafta atualmente não está a ser feita no tipo de tanques correto. Sendo um dos produtos em estudo com maior tensão de vapor, cerca de 84 kPa, a sua armazenagem deve ser feita, ou em tanques de teto flutuante, ou em tanques de teto fixo com ecrã flutuante. Pois estes tanques são mais apropriados à armazenagem de produtos com maior volatilidade.

Todas as perdas registadas possuem um mecanismo de emissão difícil de precaver, resultante de fatores fora do controlo dos responsáveis pela armazenagem, nomeadamente as variações das condições ambientais e as propriedades físico-químicas dos produtos armazenados. Por esta razão, esforços devem ser feitos para que sejam minimizadas ou até mesmo eliminadas.

Embora seja reconhecido como um problema ambiental severo, em termos legislativos não existem limiares rigorosos relativos à quantidade de emissões fugitivas emitidas pela armazenagem por questões de difícil controlo. Contudo a legislação prevê e aconselha a adoção

de medidas de combate e prevenção destas emissões, apresentadas nos vários documentos de referência europeus e normas internacionais, documentos os quais reúnem as melhores técnicas disponíveis na área.

No seguimento de apurar o grau de integração destas medidas preventivas na Refinaria de Sines, foi executada uma análise dos modos de falha e seus efeitos (FMEA) aplicada aos tanques de armazenagem. A partir desta análise de risco foi possível inferir que na grande maioria dos modos de falha estudados, um dos efeitos inevitáveis é a emissão de COV que se sucede em simultâneo, ou por consequência, de outros efeitos. Destacaram-se seis modos de falha com prioridade de risco significativamente mais elevada relativos a operações de enchimento, drenagem e aferição manual, com causa associada a falhas da instrumentação de controlo, e emissões fugitivas.

Esta avaliação de risco foi posteriormente complementada com o levantamento das melhores técnicas disponíveis atualmente vigentes na refinaria, necessárias para redução do risco de potencial emissão e segurança. Registou-se que a maioria das MTD se encontram implementadas corretamente aos tanques de armazenagem, com a exceção de sistemas de tratamento de vapores, instalação de acessórios específicos aos componentes dos tetos e utilização de tecnologias remotas de monitorização de emissões.

De modo a criar um sistema de prioridade de implementação de cada medida, foi feita uma matriz de custo face à criticidade de cada medida. Este estudo permitiu apurar que o Sistema de deteção e prevenção de fugas, com um investimento de 18 000€ por tanque e custo de operação de 3000€ por ano (por tanque), e o Sistema de recuperação de vapores, com um investimento de 80 000€ por tanque, deveriam ser as medidas com maior urgência e facilidade de adoção graças à alta criticidade e custos reduzidos.

A última etapa referente ao estudo das emissões fugitivas de COV originárias da armazenagem, assenta no *design* de uma proposta de monitorização melhorada que promova uma maior confiança na quantificação destas emissões. Ao implementar um plano em base real é possível assegurar uma quantificação fiável destas emissões, permitindo que a Refinaria de Sines possa ajustar medidas com maior acerto, considerando a singularidade de cada tanque.

Foram comparados dois tipos de tecnologias distintas, por um lado, uma tecnologia com base em detetores de fotoionização com dimensões mais reduzidas e, por outro lado uma tecnologia *Open-path*. O detetor PID deve ser colocado numa posição estratégica onde a probabilidade de deteção é maior, enquanto a tecnologia *Open-path* tem a capacidade de ocupar uma vasta área de deteção pois o seu posicionamento é feito nos limites do parque de tanques. As principais variáveis que levaram à seleção do detetor PID da *ION Science* foram os custos de investimento, a aplicabilidade a mais de 900 compostos face a apenas 55 compostos detetáveis da tecnologia *Open-path*, os limiares analíticos mais amplos, até 3000 ppm em comparação com 100 ppm da OPSIS, e a menor sensibilidade.

Numa primeira avaliação, ficou a sugestão da implementação de 7 detetores no parque, colocados estrategicamente em áreas de emissão mais críticas e de forma a posicionarem-se no local de receção de emissões conduzidas pelo vento.

A apresentação de uma solução à temática da subestimação de emissões fugitivas de COV traça o primeiro passo na transição e efetivação de melhorias de práticas solidificadas e antigas. O desenvolvimento de técnicas de controlo remoto de emissões tem vindo a crescer, acompanhando as crescentes preocupações relativas à gestão da qualidade do ar.

Um dos desafios a ser explorado futuramente passa pela testagem das mesmas tecnologias como passo intermédio até à implementação total em terreno, mais especificamente é proposta a realização de um estudo exaustivo da aplicabilidade desta tecnologia no território para o propósito de monitorizar as emissões fugitivas do parque de tanques de armazenagem da Refinaria de Sines.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ge M, Friedrich J, Vigna L. 4 Charts Explain Greenhouse Gas Emissions by Countries and Sectors. 2020. <https://www.wri.org/insights/4-charts-explain-greenhouse-gas-emissions-countries-and-sectors>. Accessed December 22, 2021.
2. Ritchie H, Roser M. Emissions by sector - Our World in Data. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector#licence>. Accessed December 22, 2021.
3. Ritchie H, Roser M. Renewable Energy - Our World in Data. <https://ourworldindata.org/renewable-energy>. Accessed December 22, 2021.
4. Ritchie H, Roser M. Fossil Fuels - Our World in Data. <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>. Accessed December 22, 2021.
5. GALP | sines-tis. <https://www.sines-tis.com/galp>. Accessed May 31, 2021.
6. US Environmental Protection Agency. 2011-2020 Greenhouse Gas Reporting Program Sector Profile : Petroleum Refineries Sector. 2020.
7. Barthe P, Chaugny M, Roudier S, Sancho LD. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. *JRC Science and Policy Reports*; 2015. doi:10.2791/010758
8. Agência Portuguesa do Ambiente. Controlo de emissões. <https://www.apambiente.pt/ar-e-ruído/controlo-de-emissoes>. Accessed March 14, 2022.
9. Decreto-Lei nº 127/2013. Prevenção e Controlo Integrados da Poluição. 167 . 2013 (agosto). 5324-5389. <https://dre.pt/application/conteudo/499546>.
10. European Commission. *Best Available Techniques Guidance Document on Upstream Hydrocarbon Exploration and Production*; 2019. doi:10.2779/607031
11. Comissão Europeia. *Programa Ar Limpo Para a Europa*. Vol 2013.; 2013. [http://www.oecd.org/document/11/0,3746,en\\_2649\\_37465\\_49036555\\_1\\_1\\_1\\_37465,00.html](http://www.oecd.org/document/11/0,3746,en_2649_37465_49036555_1_1_1_37465,00.html).
12. Galp Energia. Cogerações | Galp. <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/o-que-fazemos/industrial-energy-management/cogeracao>. Accessed January 11, 2022.
13. Agência Portuguesa do Ambiente - Instrumentos > Licenciamento Ambiental (PCIP). <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=151>. Accessed May 31, 2021.
14. European IPPC Bureau. Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage. 2006 (julho). :432. [https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/esb\\_bref\\_0706.pdf](https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/esb_bref_0706.pdf).
15. ERA Environmental Management Solutions. *The science & calculations behind tank emissions*. ERA Environmental Ebook. <https://lando.era-environmental.com/the-science-of-tanks-emissions>.
16. US Environmental Protection Agency. (1995). *AP-42: Compilation of Air Emissions Factors*. US Public Health Service. <https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and->

- quantification/ap-42-Compilation-Air-Emissions-Factors
17. US Environmental Protection Agency. User's Guide To Tanks 4.0. 1999:87. <https://www3.epa.gov/ttnchie1/software/tanks/tank4man.pdf>.
  18. Trinity Consultants. BREEZE TankESP. *Modeling software for EHS Professionals*.(2021)
  19. Tauseef SM, Abbasi T, Pompapathi V, Abbasi SA. Case studies of 28 major accidents of fires/explosions in storage tank farms in the backdrop of available codes/standards/models for safely configuring such tank farms. *Process Saf Environ Prot*. 2018;120:331-338. doi:10.1016/j.psep.2018.09.017
  20. Johnson DM. Vapour cloud explosion at the IOC terminal in Jaipur. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*. 2012;(158):556-564.
  21. Marsh & McLennan. The 100 Largest Losses 1978-2017. 2018;(March):38.
  22. Pipeline Accident Report. Storage Tank Explosion and Fire in Glenpool, Oklahoma April 7, 2003. *National Transportation Safety Board*. 2003;PAR-04/02.
  23. Health & Safety Executive, Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency. Buncefield: Why did it happen?. *Control of Major Accident Hazards*. 2011;(December):36. [www.hse.gov.uk/comah/buncefield/buncefield-report.pdf](http://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/buncefield-report.pdf).
  24. Rausand M. *Risk Assessment: Theory, Methods and Applications*. Vol 263. Wiley; 1999.
  25. Fuentes-Bargues JL, González-Cruz MC, González-Gaya C, Baixauli-Pérez MP. Risk analysis of a fuel storage terminal using HAZOP and FTA. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2017;14(7). doi:10.3390/ijerph14070705
  26. Stmantis DH. *Failure Mode and Effect Analysis: FMEA From Theory to Execution*. Vol 38.; 1996. doi:10.1080/00401706.1996.10484424
  27. Animah I, Shafiee M. Application of risk analysis in the liquefied natural gas (LNG) sector: An overview. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2020;63:103980. doi:10.1016/j.jlp.2019.103980
  28. Kabir S, Papadopoulos Y. A review of applications of fuzzy sets to safety and reliability engineering. *International Journal of Approximate Reasoning*. 2018;100:29-55. doi:10.1016/j.ijar.2018.05.005
  29. Ilangkumaran M, Thamizhselvan P. Integrated hazard and operability study using fuzzy linguistics approach in petrochemical industry. *International Journal of Quality & Reliability Management*. 2010;27(5):541-557. doi:10.1108/02656711011043526
  30. Vesely W.E., Goldberg F.F., Roberts N.H. H. *Fault Tree Handbook (NUREG 0492) – US Nuclear Regulatory Commission*.
  31. US Environmental Protection Agency. VOC Fugitive Losses : New Monitors, Emission Losses and Potential Policy Gaps. *2006 International Workshop*. 2006(october).
  32. Cowherd C, Hosenfeld J. Other Test Method – 32: Determination of Emissions from Open Sources by Plume Profiling. 2013;7.
  33. European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law (IMPEL). *Diffuse VOC Emissions*. Vol 03.; 2000.
  34. Gai H, Beath J, Fang J, Lou HH. Alternative emission monitoring technologies and industrial internet of things-based process monitoring technologies for achieving operational excellence. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020;23:31-37. doi:10.1016/j.cogsc.2020.04.009

35. OPSIS. UV-DOAS Technique. <https://www.opsis.se/en/Products/Monitoring-Methods/UV-DOAS-Technique>. Accessed May 26, 2022.
36. OPSIS. FTIR-DOAS Technique. <https://www.opsis.se/en/Products/Monitoring-Methods/FTIR-DOAS-Technique>. Accessed May 26, 2022.
37. Wu CF, Wu T gang, Hashmonay RA, et al. Measurement of fugitive volatile organic compound emissions from a petrochemical tank farm using open-path Fourier transform infrared spectrometry. *Atmospheric Environment*. 2014;82(17):335-342. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.036
38. Svanberg S. Differential absorption lidar (DIAL). *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Chemical Analysis Series Vol 127*. 1994:85-164.
39. BSI: British Standards. ISO 14224 2016. 2016.
40. OREDA Participants. (2002). *OREDA - Offshore Reliability Data Handbook*. 4th ed. - OREDA
41. ION Science . Falco and Falco-TAC, Diffused Model.
42. ION Science. Falco and Falco-TAC Instrument User Manual V1.3R. :1-47.
43. ION Science . MiniPID 2 (3PIN) - User Manual V1.5. 2:1-27.
44. OPSIS. Fence-line Monitoring of Fugitive Emissions. *Ambient. Air Quality Monitoring*. (2018)

A.

## Valores estimados das emissões fugitivas de COV no ano de 2020

Na tabela seguinte encontram-se representados os valores estimados das emissões fugitivas de COV no ano de 2020, bem como as respetivas proporções face à totalidade das emissões.

Tabela A.1 - Emissões fugitivas de COV provenientes da armazenagem da RS

| Produtos            | Emissões (ton) | Emissões (%) |
|---------------------|----------------|--------------|
| Crudes              | 121,2          | 15,4         |
| Fuel acabado        | 0,0            | 0,0          |
| Fuel componente     | 1,1            | 0,1          |
| Fuel Navios         | 0,8            | 0,1          |
| Gasóleo comercial   | 0,0            | 0,0          |
| Gasóleo LP          | 0,0            | 0,0          |
| Gasóleo Vácuo       | 7,8            | 1,0          |
| Gasóleo acabado     | 20,9           | 2,7          |
| Gasolina acabada    | 57,8           | 7,4          |
| Gasóleo Componente  | 40,5           | 5,2          |
| Gasolina Componente | 90,3           | 11,5         |
| Jet                 | 7,0            | 0,9          |
| Nafta               | 366,2          | 46,6         |
| Petróleos           | 8,8            | 1,1          |
| <i>Slops</i>        | 0,1            | 0,0          |
| Carros Tanque       | 63,1           | 8,0          |
| <b>Total</b>        | <b>785,7</b>   | <b>100</b>   |

**B.****Resumo dos dados relativos à armazenagem do  
ano 2020**

Na tabela representada abaixo encontram-se expressos os valores relativos à tancagem e volume movimentado de cada produto, juntamente com o respetivo número de tanques e massa de emissões em 2020.

Tabela B.1 - Parâmetros relativos à armazenagem dos produtos em 2020

| <b>Família</b>      | <b>Tancagem (m<sup>3</sup>)</b> | <b>Emissões Totais (ton)</b> | <b>Volume Movimentado (m<sup>3</sup>)</b> | <b>nº tanques</b> |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------|---|-------------------|
| Crudes              | 1 305 000                       | 121,2                        | 9 948 971,3                               | 14                |
| Gasóleo componente  | 196 000                         | 40,5                         | 7 114 092,1                               | 12                |
| Fuel Componente     | 427 000                         | 1,1                          | 5 643 480,6                               | 14                |
| Gasóleo acabado     | 449 000                         | 20,9                         | 5 291 265,69                              | 9                 |
| Gasolina Componente | 173 500                         | 90,3                         | 2 604 419,3                               | 17                |
| Gasolina acabada    | 136 000                         | 57,8                         | 2 462 588,1                               | 7                 |
| Gasóleo de Vácuo    | 164 000                         | 7,8                          | 2 055 744,7                               | 7                 |
| Nafta               | 73 000                          | 366,2                        | 1 086 400,3                               | 9                 |
| Petroleos           | 90 000                          | 8,8                          | 710 886,6                                 | 6                 |
| Jet                 | 51 000                          | 7,0                          | 694 212,2                                 | 5                 |
| Carros Tanque       | 28 200                          | 63,1                         | 466 825,7                                 | 16                |
| Fuel Navios         | 0,00                            | 0,8                          | 267 509,0                                 | 4                 |
| Fuel acabado        | 60 500                          | 0,01                         | 78 745,9                                  | 5                 |
| Slops               | 11 200                          | 0,1                          | 60 254,0                                  | 5                 |
| <b>Total</b>        | <b>3 164 400</b>                | <b>785,7</b>                 | <b>38 485 395,6</b>                       | <b>130</b>        |

O gráfico da Figura B.1 demonstra o volume de produto transferido face a quantidade de emissões fugitivas resultantes da armazenagem de cada produto no ano em estudo.

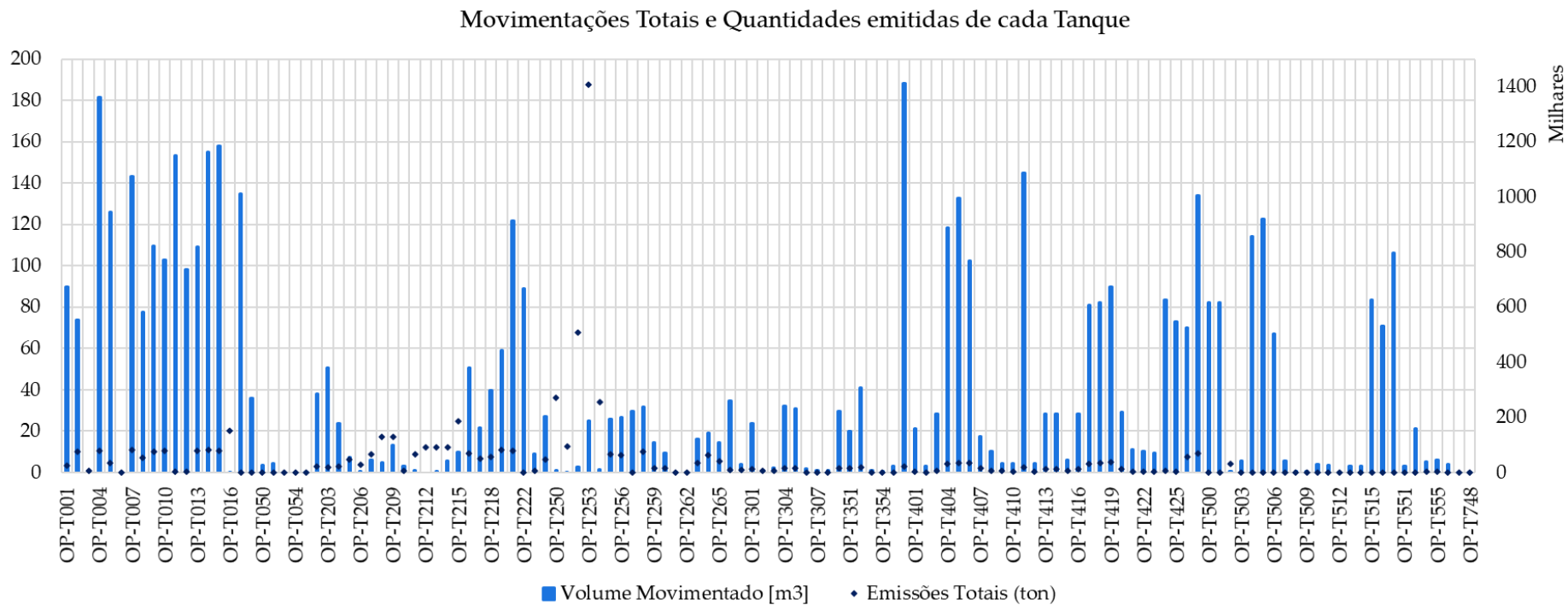


Figura B.1 - Produto movimentado e respetivas emissões de cada tanque

## C.

### Emissões fugitivas de COV dos anos 2019 e 2020

A tabela seguinte demonstra numericamente os valores estimados das emissões fugitivas de COV nos anos 2020 e 2019, assim como as respetivas proporções. É necessário sublinhar que na tabela seguinte a designação "Outros" refere-se a todos os produtos que se sucedem no decorrer da tabela.

Tabela C.1 - Dados das emissões fugitivas de COV dos anos 2019 e 2020

| Produtos            | 2019           |            | 2020           |            |
|---------------------|----------------|------------|----------------|------------|
|                     | Emissões (ton) | %          | Emissões (ton) | %          |
| Nafta               | 361,83         | 44,42      | 366,18         | 46,60      |
| Crudes              | 141,11         | 17,32      | 121,20         | 15,43      |
| Gasolina Componente | 86,13          | 10,57      | 90,29          | 11,49      |
| Carros Tanque       | 75,73          | 9,30       | 63,13          | 8,03       |
| Gasolina acabada    | 60,78          | 7,46       | 57,76          | 7,35       |
| Gasóleo Componente  | 39,31          | 4,83       | 40,51          | 5,16       |
| Gasóleo acabado     | 20,55          | 2,52       | 20,85          | 2,65       |
| Petroleos           | 11,74          | 1,44       | 8,84           | 1,13       |
| Gasóleo Vácuo       | 6,82           | 0,84       | 7,84           | 1,00       |
| Jet                 | 10,43          | 1,28       | 7,04           | 0,90       |
| Outros              | 0,12           | 0,01       | 2,07           | 0,26       |
| Fuel acabado        | 0,03           | 0,00       | 0,01           | 0,00       |
| Fuel componente     | 0,09           | 0,01       | 1,14           | 0,14       |
| Fuel Navios         | 0,00           | 0,00       | 0,83           | 0,11       |
| Gasóleo comercial   | 0,00           | 0,00       | 0,00           | 0,00       |
| Gasóleo LP          | 0,00           | 0,00       | 0,00           | 0,00       |
| Slops               | 0,00           | 0,00       | 0,10           | 0,01       |
| <b>Total</b>        | <b>814,54</b>  | <b>100</b> | <b>785,72</b>  | <b>100</b> |

## D.

### Subunidades dos tanques de armazenagem

A Tabela D.1, indica todas as subunidades pertencentes aos tanques de armazenagem, segundo a norma ISO 14224:2016, os quais foram tidos em conta na execução da análise FMEA

Tabela D.1 - Subunidades dos tanques de armazenagem

| Equipamento   | Tanques de armazenagem  |   |   |   |  |
|---|---|---|---|---|--|
|   | Estrutura do Tanque   | Artigos externos  | Artigos internos  | Controlo e monitorização  | Outros   |
| Subunidade  | Shell (ou paredes laterais)<br>Teto<br>Base<br>Bocais<br>Câmaras de visita<br><i>Cleanout</i><br>Fundação | Dreno de fundo<br>Dreno do teto [c]<br>Selo [c]<br>Plataforma<br>Passadiço<br>Escadaria<br>Escadote [c]<br>Dispositivo centralizador e anti rotação<br>Contenção secundária [d] | Permutadores [a]<br>Proteção catódica<br>Bocais<br>Tubagens<br>Linha de balanço [c] | Sensores [b]<br>Tubagens<br>Respiro aberto<br><i>Flame arrester</i> | Agitadores<br>Sistema de combate a incêndios<br>Sistema de proteção de raios<br>Outros |
| [a] - Aplicável a tanques de armazenagem com sistema de aquecimento |   |   |   |   |  |
| [b] - Especificação (pressão, temperatura, nível, etc)              |   |   |   |   |  |
| [c] - Aplicável a tanques de teto flutuante                         |   |   |   |   |  |
| [d] - Aplicável à armazenagem refrigerada de gases liquefeitos      |   |   |   |   |  |

E.

## Termos linguísticos dos parâmetros O, S e D

A tabela representada à direita explicita a classificação atribuída a cada parâmetro discriminado na análise FMEA, assim como o respetivo termo linguístico e descrição de cada classificação.

Tabela E.1 - Termos linguísticos dos parâmetros O, S e D

| Classificação | Ocorrência              | Ocorrência de falha   | Severidade                        | Severidade da falha   | Deteção                             | Deteção da falha  |
|---------------|-------------------------|---|-----------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| 10            | Extremamente alta       | Falha certa de ocorrer no futuro próximo. Existe historial da falha na indústria/empresa (2 ou mais eventos por semana)       | Altamente severo sem aviso prévio | Sequelas humanas e ambientais agravadas. Requer intervenções refulmentares, encerramento certo da unidade e multas    | A pedido                            | Falha descoberta durante uma tentativa a pedido para ativar um determinado equipamento                                |
| 9             | Muito alta              | Número de falhas é elevado (1 evento por semana)  | Altamente severo com aviso prévio | Lesões agravadas nas pessoas e ambiente. Requer intervenções refulmentares, encerramento provável da unidade e multas | Manutenção corretiva                | Falha observada durante uma operação de manutenção corretiva  |
| 8             | Repetitivo              | Falhas são repetitivas (1 evento em cada 1,5 meses)   | Muito severo                      | Lesões significativas mas remediáveis nas pessoas e ambiente  | Observação casual                   | Observação casual durante verificações de rotina através dos sentidos (visuais, auditivos, odoríferos, etc)           |
| 7             | Alta                    | Número moderado de falhas (1 evento em vários meses)  | Severo                            | Lesões significativas nas pessoas e ambiente. Unidades inoperáveis com danos severos                                  | Interferência com produção          | Falha detetada devido a uma irregularidade na produtividade do processo   |
| 6             | Moderadamente alta      | Falhas ocasionais (1 evento por ano)  | Severidade moderada               | Lesões significativas mas com efeitos auto-recuperáveis ns pessoas e ambiente. Unidades inoperáveis com danos menores | Monitorização contínua de condição  | Falha detetada durante a monitorização contínua de condição de um modo de falha predefinido                           |
| 5             | Moderado                | Poucas falhas (1 evento em vários anos)   | Severidade baixa                  | Perturbações moderadas nas pessoas e ambiente. Unidades inoperáveis sem danos   | Teste de pressão                    | Falha observada durante um teste de pressão   |
| 4             | Relativamente baixo     | Muito poucas falhas (1 evento em 10 anos)   | Severidade muito baixa            | Perturbações a curto-prazo nas pessoas. Unidades operáveis com danos com repercursões na performance.                 | Monitorização periódica de condição | Falha detetada durante uma operação planeada de monitorização de um certo modo de falha, manual ou automaticamente    |
| 3             | Baixo                   | Hipótese remota de falha (1 evento em 20 anos)  | Severidade reduzida               | Distúrbio a curto-prazo nas pessoas. Unidades operáveis a performance degradada.                                      | Inspeção                            | Falha descoberta durante uma operação de inspeção previamente agendada  |
| 2             | Remoto                  | Falha improvável em processos/produtos semelhantes. Não existe historial da falha na indústria/empresa (1 evento em 100 anos) | Severidade mínima                 | Ligeiro incómodo para as pessoas. Unidades operáveis com alterações ligeiras na performance.                          | Testagem funcional                  | Falha detetada ao ativar intencionalmente uma função e comparando a resposta a um padrão predefinido.                 |
| 1             | Praticamente impossível | Falha dificilmente provável (1 evento em mais de 100 anos)  | Nenhuma                           | Sem efeitos na população ou impactos ambientais. Unidades com performance não alterada.                               | Manutenção periódica                | Falha revelada durante uma ação preventiva do programa de manutenção (uma substituição ou revisão de um certo artigo) |

F.

## Esquema de funcionamento do sensor MiniPID2 do detetor FALCO

A figura abaixo representa uma adaptação do esquema de funcionamento do sensor em questão proveniente do respetivo manual de instrumentação [43].

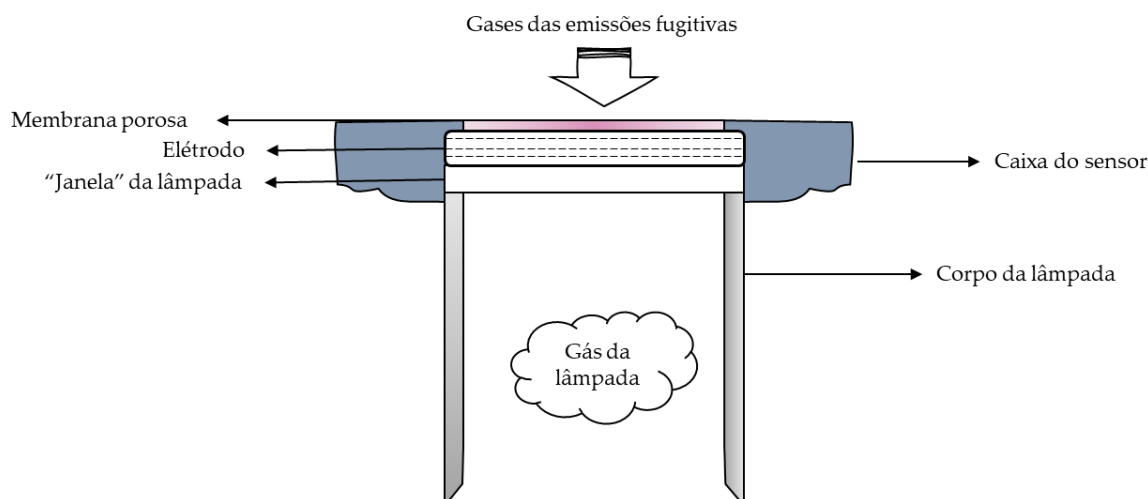


Figura F.1 - Esquema de funcionamento do sensor MiniPID2 [43] (adaptado)

G.

## Esquema de funcionamento do sistema *Open-path* da OPSIS

A Figura G.1 representa o esquema de funcionamento da tecnologia do tipo *fence-line* comercializada pela empresa OPSIS, onde é possível distinguir 3 componentes distintos e fundamentais para o seu funcionamento: emissor, recetor e analisador.



Figura G.1 - Sistema *Open-path* da OPSIS [44] (adaptado)



