

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS

**Estudo do Impacto Ambiental na Utilização do Gás Natural em
Substituição ao Óleo Combustível nas Fontes Industriais no Município de
Paulínia – SP Empregando o Modelo ISCST3**

Jorge Augusto Daróz de Moraes
Autor

Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador

**Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de mestre em
Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo
Agosto/2002

UNIDADE	B2
Nº CHAMADA	I/UNICAMP
	M792e
V	EX
TOMBO BC/	55139
PROC.	16-124103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07/08/03
Nº CPD	

BIBID. 297450

CM00187270-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M792e **Morais, Jorge Augusto Daróz**
Estudo do impacto ambiental na utilização do gás natural em substituição ao óleo combustível nas fontes industriais no município de Paulínia – S.P. empregando o modelo ISCST3 / Jorge Augusto Daróz de Moraes.-- Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Edson Tomaz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ar - Poluição. 2. Modelos matemáticos. 3. Gás natural. 4. Paulínia (SP). I. Tomaz, Edson. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

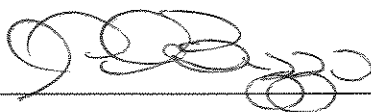
Dissertação de Mestrado defendida por Jorge Augusto Daróz de Moraes e aprovado em 14 de agosto de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edson Tomaz



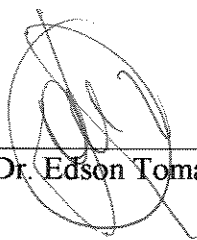
Prof. Dr. Arsênio Oswaldo Sevá Filho



Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo

2002.08.18

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado apresentado por Jorge Augusto Daróz de Moraes e aprovado pela banca examinadora em 14 de agosto de 2002.



Prof. Dr. Edson Tomaz

*A minha esposa Cleusa, a minha filha Giulia
por tudo, sempre.*

AGRADECIMENTOS

A Deus porque até aqui Ele sempre nos tem ajudado.

A Prof^a. Lídia Maria Maegava pela amizade e o incentivo para que ingressasse no mestrado depois de tantos anos

Ao meu orientador pela competência, trabalho e motivação em todos os momentos. Pela amizade que se criou ao aceitar que trabalhássemos juntos quando as dificuldades na formação do Laboratório e incertezas estavam apenas começando. Finalmente pela orientação do trabalho que pude realizar no qual acredito que possa contribuir de alguma forma a sociedade.

Aos meus amigos do Laboratório de Poluição do Ar: Ana Claudia, Daniela, Kelly e Luci pela colaboração na realização deste trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão de auxílio à pesquisa para financiamento deste projeto.

Ao Ministério Público do Estado de São Paulo – Promotoria de Justiça de Paulínia, que, através dos Termo de Ajustamento de Conduta com empresas da região contribui para a criação da infra-estrutura necessária para o desenvolvimento da pesquisa sobre poluição do ar na Unicamp.

Ao Dr. Luis Fernando Rossetto pela confiança, apoio e efetiva contribuição no desenvolvimento do presente trabalho.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, pelo apoio e oportunidades de discussões técnicas

Ao Engenheiro Wai Nam Chan pela contribuição no desenvolvimento do trabalho.

As empresas que tornaram este trabalho possível:

Petróleo Brasileiro S/A – Replan

Rhodia Brasil Ltda

Rhodiaco Industrias Químicas Ltda

Basf S/A

Ely Lilly do Brasil Ltda

Hércules do Brasil Ltda

Bann Química Ltda

Du Pont do Brasil Ltda

Orsa Papel, Papelão e Embalagens S/A

Galvani S/A

“O que ocorrer com a terra recairá sobre os filhos da terra.”
Atribuída ao Chefe Seattle

RESUMO

A região de Campinas -SP na qual está o município de Paulínia é geradora de 9% do Produto Interno Bruto Nacional (PIB), e é a terceira maior região industrial do País. Nesta região, Paulínia é o município com o maior número de indústrias químicas e petroquímicas e onde está instalada a maior refinaria de petróleo do País e por isto possui as distribuidoras de combustíveis e gás liquefeito de petróleo. O município é uma das regiões industrializadas, cujo cenário ambiental apresenta um quadro evolutivo preocupante no que diz respeito ao esgotamento dos recursos naturais. Seu potencial de crescimento em função da capacidade industrial instalada, de sua localização e proximidade dos transportes rodoviários e ferroviários é muito grande. O presente trabalho tem objetivo estudar as possíveis alterações na qualidade do ar provenientes das emissões de poluentes atmosféricos em Paulínia em diversos cenários, bem como auxiliar na continuidade de um outro trabalho desenvolvido na Unicamp pelo Laboratório de Poluição do Ar, que é a monitorização da qualidade do ar na região com a utilização de um laboratório móvel. Estes cenários poderão ocorrer devido a disponibilidade do gás natural na região, desde 2.000, através do gasoduto Bolívia-Brasil, que poderá substituir o óleo combustível em muitas indústrias. Com o início do consumo do gás natural a estimativa das emissões para o NO_x são de 15,45t/dia e para o SO₂ de 85,47t/dia. Esta estimativa da qualidade do ar está baseada num inventário de emissões das principais indústrias da região, dados de projetos, um banco meteorológico e um modelo matemático, utilizado por vários órgãos ambientais do Brasil e de outros países. O modelo permite a simulação para diversas fontes de emissão de poluentes atmosféricos. Os resultados obtidos são curvas de isoconcentração dos poluentes na área de estudo. Sua análise permite a identificação das regiões mais críticas quanto aos efeitos da dispersão dos poluentes, a adequada localização de novas fontes de emissões e também o fornecimento de subsídios para decisões visando o crescimento industrial baseado na preservação da qualidade ambiental.

Palavras Chaves: Poluição Atmosférica, modelos matemáticos, Paulínia (SP), emissões, gás natural

ABSTRACT

The region of Campinas - SP in which is the city of Paulínia is responsible by 9% of the National Gross Domestic Product (NGDP) and is the third bigger industrial region of the country. In this region, Paulínia is the city with the biggest number of chemical and petrochemical industries and where it is installed the biggest refinery of the country and for this also possesses fuel and liquefied gas deliverers. The city is one of the industrialized regions, whose environmental scenario presents a worrying evolution condition in aspect the exhaustion of the natural resources. Its potential of growth in function of the installed industrial capacity, of its location and highways and railroad so is expressive. The present work has as objective to study the possible alterations in air quality due to the emissions of atmospheric pollutants in Paulínia in the different scenarios, as well as assisting in the continuity of one another work developed in the Unicamp for the Laboratory of Pollution of the Air that is the air quality monitoring in the region of with the use of a mobile laboratory. These scenarios had become possible due to the availability of the natural gas in region, since 2.000, through the Bolivia-Brazil gas-line that will go to change the fuel oil in many industries. The beginning of the natural gas consumption gives an emissions estimation for NO_x is of 15,45t/day and for SO₂ of 85,47t/day. Air quality estimation is based on emission inventories of the main industries in the region, design data, meteorological data and a mathematical model, used for several environmental agencies of Brazil and other countries. The results gotten are isoconcentration curves of pollutants for studied area. The model allows the simulation for diverse emission sources of atmospheric pollutants. Its analysis allows the identification of the most critical regions and the effect of the pollutants dispersion, the adjusted location of new emissions sources and also supply subsidies in order to get an based decisions on industrial growth in the preservation of environmental quality.

PÁGINAS PRELIMINARES

DEDICATÓRIA	vii
AGRADECIMENTOS	ix
EPÍGRAFE	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
SUMÁRIO	xx
LISTA DE FIGURAS	xxvii
LISTA DE TABELAS	xxx
LISTA DE SÍMBOLOS	xxxix
LISTA DE ACRÔNIMOS	xli

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Capítulo 1: Introdução	3
------------------------	---

1.1 Objetivos do trabalho	5
---------------------------	---

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 2: Revisão da literatura e conceitos básicos sobre fontes de poluição do ar	11
--	----

2.1 Composição química da atmosfera	11
-------------------------------------	----

2.2 Fenômeno da poluição do ar	15
--------------------------------	----

2.3 Princípios de combustão	22
-----------------------------	----

2.3.1 Definições	22
------------------	----

2.3.2 Condições de Ignição	23
----------------------------	----

2.3.3 Propagação da Combustão	25
-------------------------------	----

2.3.4 Poder Calorífico	26
------------------------	----

2.3.5 Temperatura Adiabática da Chama	26
---------------------------------------	----

2.3.6 Composição dos Gases de Exaustão	27
--	----

2.4 Principais poluentes emitidos pelas fontes de combustão	29
2.4.1 Formação dos óxidos de nitrogênio	29
2.4.2 Material particulado atmosférico	42
2.4.3 Emissões de compostos orgânicos voláteis da combustão do Óleo Combustível	46
2.4.4 Emissões de SO ₂	49
2.5 Combustíveis fósseis utilizados	53
2.5.1. Óleo combustível	53
2.5.2. Gás Natural	55
2.6 Equipamentos utilizados na geração de energia pela combustão	63
2.6.1. Caldeiras	63
2.6.2 Turbinas a gás	66
2.7 Técnicas do controle de Emissões da Combustão	68
2.7.1 Caldeiras	68
2.7.2 Turbinas	73
2.8- Modelagem Da Qualidade Do Ar	81
2.8.1 Modelos Matemáticos	82
2.8.2 Tipos de Modelos Matemáticos	83
2.8.3 Importância e aplicação	84
2.8.4 Modelos de dispersão	85
2.8.5 Características dos Modelos	87
2.8.6 Modelos de Dispersão Gaussiana básica para fontes estacionárias	94
2.8.7 Aplicação do modelo matemático Industrial Source Complex (ISC)	96

CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO	103
Capítulo 3: Caracterização da Região	105
3.1 Histórico do cenário industrial	105
3.1.1. Introdução	105
3.1.2 Crescimento Industrial	106
3.2 Principais atividades industriais em Paulínia	108
3.3 Condições Climáticas	112
3.4 Impacto na Saúde	113
CAPÍTULO 4: CÁLCULO DAS TAXAS DE EMISSÕES DAS FONTES DE POLUIÇÃO	119
Capítulo 4: Cálculo das taxas de emissões das fontes de poluição	121
4.1 Uso e Ocupação do solo	121
4.2 Dados meteorológicos	122
4.3 Inventário de emissões	123
4.4 Taxas de Emissões	125
4.5 Cálculo das emissões das fontes de poluição	127
4.5.1. Cálculo das emissões das fontes de poluição de F-1 a F-14	127
4.5.2. Cálculo das emissões das fontes de poluição de F-15 a F-34	136
4.6 Utilização do Gás Natural em Paulínia	139
4.6.1 Cenários Possíveis	139
4.6.2 Cálculos das taxas de emissões na utilização do Gás Natural	140
CAPÍTULO 5: RESULTADO E DISCUSSÕES	147
Capítulo 5: Resultados e discussões	149
5.1. Apresentação dos resultados preditos pelo modelo de dispersão ISCST3	150

5.1.1 Apresentação dos Cenários	153
5.1.2 Cenário Referência	153
5.1.3 Cenários Propostos	161
5.2 Análise dos resultados preditos pelo modelo de dispersão ISC3 das fontes consideradas nos cenários	187
5.2.1 Distribuição dos poluentes na área de estudo	188
5.3 Análise das áreas atingidas mais densamente habitadas	196
CAPITULO 6: CONCLUSÕES	203
Capítulo 6: Conclusões	205
CAPITULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	211
Capítulo 7: Sugestões para Trabalhos Posteriores	213
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama ilustrativo do fenômeno da poluição	15
Figura 2.2: Emissão de NO da combustão de óleo no forno do laboratório	37
Figura 2.3: Efeito da concentração deixando a zona de reação de uma chama ar/etileno ($\phi = 1,68$ T= 2030 K), com várias adições de piridina	40
Figura 2. 4: Distribuição das Reservas Mundiais de Gás Natural	62
Figura 2.5 Produção nacional de Gás Natural	63
Figura 2.6: Influência da temperatura de combustão na formação do NOx térmico entre óleo destilado N ^o 2 e o gás natural	75
Figura 2.7: Influência da umidade relativa e temperatura ambiente na formação de NOx	76
Figura 2.8: Representação do Modelo de dispersão	83
Figura: 2.9: Distinção entre os modelos.	89
Figura 2.10: Sistema de coordenadas da pluma de dispersão.	95
Figura 3.1: Localização de Paulínia e região	107
Figura 4.1: Imagem de satélite da região de Paulínia dividido em sub-áreas (Landsat, 05/2001)	122
Figura 5.1: Topografia simplificada da área de estudo	151
Figura 5.2: Localização das fontes existentes	153
Figura 5.3: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	156
Figura 5.4: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	157
Figura 5.5: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	159
Figura 5.6: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	160
Figura 5.7: Localização das fontes existentes e das termelétricas	162
Figura 5.8: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	163

Figura 5.9: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	164
Figura 5.10: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	165
Figura 5.11: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	166
Figura 5.12: Localização das fontes existentes e do sistema de co-geração (E1, E2)	168
Figura 5.13: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	169
Figura 5.14: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	170
Figura 5.15: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	172
Figura 5.16: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	173
Figura 5.17: Localização das fontes F-1 a F-14 e das consideradas na substituição combustível e modificação de tecnologia	175
Figura 5.18: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	176
Figura 5.19: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	177
Figura 5.20: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	179
Figura 5.21: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	180
Figura 5.22: Localização das fontes F-1 a F-14 e das consideradas na substituição combustível, modificação de tecnologia e adição da termelétrica	182
Figura 5.23: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	183
Figura 5.24: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	184
Figura 5.25: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	185
Figura 5.26: Valores máximos das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	186
Figura 5.27: Altura total das fontes	188
Figura 5.28: Localização das fontes e os pontos discretos em Paulínia e no bairro João Aranha	196

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição da atmosfera limpa perto do nível do mar	12
Tabela 2.2: Constituição dos gases atmosféricos	13
Tabela 2.3: Gases atmosféricos	14
Tabela 2.4: Produtos da Combustão Perfeita de Diversos Gases (Sem Excesso de Ar)	27
Tabela 2.5: Poluentes emitidos na combustão	28
Tabela 2.6: Constantes da taxa para produção de NO _x térmico ^a	30
Tabela 2.7: Valor das frações molares	32
Tabela 2.8: Fração Molar de NO ₂	33
Tabela 2.9: Estimativa global de partículas de origem natural menores do que 20µm de diâmetro emitido ou formado na atmosfera	43
Tabela 2.10: Compostos do combustível que contém enxofre	50
Tabela 2.11: Propriedades dos óleos combustíveis de acordo com a classificação	54
Tabela 2.12: Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países	57
Tabela 2.13: Especificação para o Gás Natural Comercializado no Brasil	58
Tabela 3.1: Estatística de ocorrência de problemas respiratórios	116
Tabela 4.1: Identificação e localização das fontes pontuais	124
Tabela 4.2: Tipo e consumo de combustíveis com a utilização de gás natural	128
Tabela 4.3: Fatores de emissão	129
Tabela 4.4: Propriedades físico-químicas dos combustíveis	130
Tabela 4.5: Taxa de emissão dos óxidos de nitrogênio	132
Tabela 4.6: Taxa de emissão do dióxido de enxofre (SO ₂) em kg/h	136
Tabela 4.7: Taxa de emissão dos óxidos de nitrogênio (NO _x) das fontes F-15 a F-34	137

Tabela 4.8- Taxa de emissão do dióxido de enxofre (SO ₂) das fontes F-17 a F-34	138
Tabela 4.9 Dados operacionais da termelétrica	141
Tabela 4.10: Dados operacionais da termelétrica	143
Tabela 4.11: Propriedades Físico-químicas do Gás Natural	144
Tabela 4.12: Consumo de gás natural e taxas de emissões de NO _x e SO ₂	145
Tabela 5.1: Classe de estabilidade de Pasquill que relaciona velocidade do vento, radiação solar e cobertura de nuvens	152
Tabela 5.2: Dados das fontes pontuais – Cenário Referência	154
Tabela 5.3: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo	156
Tabela 5.4: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	157
Tabela 5.5: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo	159
Tabela 5.6: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	160
Tabela 5.7: Dados das fontes pontuais – Cenário 1	162
Tabela 5.8: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo	164
Tabela 5.9: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	165
Tabela 5.10: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo	166
Tabela 5.11: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	167
Tabela 5.12: Dados das fontes pontuais – Cenário 2	168
Tabela 5.13: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo	170
Tabela 5.14: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	171
Tabela 5.15: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo	172
Tabela 5.16: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	173
Tabela 5.17: Dados das fontes pontuais – Cenário 3	175
Tabela 5.18: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo	176

Tabela 5.19: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	177
Tabela 5.20: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo	179
Tabela 5.21: Concentrações médias e localização dos pontos de máximo	180
Tabela 5.22: Dados das fontes pontuais – Cenário 4	182
Tabela 5.23: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo	183
Tabela 5.24: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	184
Tabela 5.25: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo	186
Tabela 5.26: Concentrações médias anual e localização dos pontos de máximo	187
Tabela 5.27: Resultado das Simulações	190
Tabela 5.28: Impacto causado pela termelétrica para o NO _x	190
Tabela 5.29: Resultados EIA-RIMA e ISCST3	191
Tabela 5.30: Resultados das simulações com termelétrica E1, E2 e das caldeiras a óleo combustível	192
Tabela 5.31: Resultados das simulações deste trabalho e do R.A.P (MPS, 2000)	193
Tabela 5.32: Resultados do cenário considerando somente as fontes do vale	195
Tabela 5.33: Concentração máxima média horária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	197
Tabela 5.34: Concentração média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	198
Tabela: 5.35: Concentração máxima média diária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	198
Tabela 5.36: Média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	199
Tabela 5.37: Máximas média horária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	200
Tabela 5.38: Média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	200
Tabela: 5.39: Concentração máxima média diária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	201
Tabela 5.40: Média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	201
Tabela 5.41: Concentração dos poluentes NO _x e SO ₂ para o ponto X= 276.500, Y=7.483.500	202

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição
ϕ	proporção em volume entre a quantidade de ar e a quantidade de combustível
$\langle c(r, t) \rangle$	concentração média do grupo em r e no tempo t
$\langle \rangle$	indica a média teórica do grupo.
H	altura efetiva da pluma, m.
k	constante de equilíbrio
$p(r, t r', t')$	função da densidade de probabilidade (volume ⁻¹) em que um elemento de ar se move de r' a t' para r a t.
Q	taxa de emissão de poluentes, g/s
R	constante dos gases
$S(r', t')$	termo fonte (massa volume ⁻¹ tempo ⁻¹)
s_y e s_z	desvio padrão da pluma, m
T	temperatura em K
u	velocidade do vento, m/s
$\bar{u}$	representa a parte do fluxo que pode ser resolvido usando medições ou modelos meteorológicos.
u'	componentes que não podem ser resolvidos (flutuações da velocidade do vento)
x_{ii}	fração molar do componente i
$\chi(x, y, 0, H)$	concentração na direção do vento no nível do solo, g/m ³
x,y,z	Distâncias (m).

LISTA DE ACRÔNIMOS

ACRÔNIMOS	DEFINIÇÃO
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFC	compostos clorados e fluorados
COMDEMA	Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	refere-se a todos os compostos orgânicos totais
<i>criteria pollutant</i>	(NO ₂ , SO ₂ chumbo, CO e O ₃). A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (U.S.EP.A., 1993a), chama este grupo dos principais poluentes do ar de compostos orgânicos voláteis (COV)
DF	<i>Destiled fuel</i> - óleo destilado
DGE	dessulfuração dos gases exaustos da combustão - FGD Flue Gas Desulfurization
EIA RIMA	Estudo de Impacto Ambiental – Relatório de Impacto do Meio Ambiente
ETBE	Etil terci butil éter
FBN	Fuel-bond nitrogen - nitrogênio ligado ao combustível
fuel-lean	Sistemas com mistura pobre em combustível
GC	gás combustível
GR1	gás residual da corrente 1
GR2	gás residual da corrente 2
GR3	gás residual da corrente 3
GR4	gás residual contendo NO _x
GR5	gás residual contendo SO ₂
HAP	<i>hazardous air pollutants</i> - poluentes perigosos do ar

HRSG	<i>heat recovery steam generator</i> - gerador de vapor de recuperação de calor
I.B.G.E	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
M.M.E	Ministério de Minas e Energia
POM	<i>polycyclic organic matter</i> - matéria orgânica policíclica
M_G	quantidade total de uma espécie na atmosfera assim como dissolvida nos oceanos
M_S	quantidade total de uma espécie na atmosfera que deposita na terra como sedimentos
M_T	$M_S + M_G$
MTBE	Metil terci butil éter
OC	óleo combustível
OECD-US	<i>Organisation for Economic Co-Operation and Development</i> -US
PBB	<i>polybrominated biphenyl s-</i> difenil polibromados
PCB	<i>polychlorinated biphenyls</i> - difenil policlorados
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PIB	Produto Interno Bruto Nacional
PNA ou PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i> - hidrocarbonetos aromáticos polinucleares
ppm	partes por milhão
ppmv	partes por milhão em volume
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores,
Prop	proporcionalidade entre unidades (em termos de carga ou produção)
RAP	Relatório Ambiental Preliminar

RE	relação estequiométrica de formação de SO ₂
<i>rich-fuel</i>	Sistema de combustão com excesso de combustível
scf	<i>Square cubic feet</i> -
SCR	<i>selective catalytic reduction</i> - redução catalítica seletiva
TE	taxa de emissão
TSP	<i>total suspended particulate</i> - particulado suspenso total
U.S.E.P.A	<i>United States. Environmental Protection Agency</i> - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural –
VOC	<i>volatiles organics compounds</i> - compostos orgânicos voláteis (COV)

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Capítulo 1: Introdução

O estudo de impacto ambiental tem como principal objetivo evitar que a implantação de um projeto, necessário do ponto de vista econômico tanto para fabricação de novos produtos quanto para garantia da sustentabilidade da produtividade atual, seja inadequado ou nefasto ao meio ambiente após sua implantação.

Nos países desenvolvidos a preservação da qualidade ambiental com implementação de legislações coerentes começou a ser tratada a partir de 1970. A Ata do Ar Limpo dos Estados Unidos (1970), e a Ata Federal de Controle de Emissões da antiga Alemanha Ocidental são os primeiros exemplos dessa legislação. Com a vigência dessa legislação apareceram os órgãos de controle ambiental: a Junta e Proteção Ambiental da Suécia (1969), a Agência de Proteção Ambiental EPA nos Estados Unidos.

Nos países subdesenvolvidos o quadro ambiental é geralmente mais crítico em termos de controle, principalmente com a argumentação de muitos governantes e intelectuais de que os países ricos após um século de crescimento industrial acelerado, pretendem fechar o caminho de desenvolvimento para os países pobres em desenvolvimento. O processo de urbanização intensa resultando no aparecimento de megacidades como Cidade do México, São Paulo, Bombaim, etc., com problemas ambientais aparentemente sem controle.

No Brasil, federação que possui um sistema descentralizado de licenciamento, os Estados assumem o papel de órgãos licenciadores para a maior parte dos empreendimentos sujeitos ao crivo ambiental, ainda que esteja garantida a participação municipal no processo (mediante atestação de conformidade com a legislação do uso do solo urbano) e, dependendo da localização do empreendimento, a da União através do IBAMA, a agência nacional de meio ambiente.

Como regra geral, prevista desde a Constituição Federal de 1988, o estudo de impacto ambiental (EIA), constitui por lei o instrumento da política nacional do meio ambiente, exigível em todo o tipo de projeto os empreendimentos com potencial de agressão ao meio ambiente. Assim aparece definido na Lei N^o 6.938/81, que estabelece a política nacional de meio ambiente, seus afins, mecanismos de formulação e aplicação. O Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), expressa as conclusões do EIA.

A lógica do processo de licenciamento no País segue a prática dos países onde a política já consolidada por questões ambientais e de segurança são incorporadas ao

próprio desenvolvimento do projeto, desde a sua fase inicial.

A CETESB (Companhia Estadual de Saneamento Ambiental), é a agência do Governo do Estado de São Paulo responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição. Criada em 24 de julho de 1968, pelo Decreto n.º 50.079, com a denominação inicial de Centro Tecnológico de Saneamento, é a mais antiga das Agências Estaduais Brasileiras.

Face a todos desafios para o crescimento econômico/industrial a sociedade tenta impor e um comportamento ambiental correto através de leis e normas. Porém essa necessidade depende de um conhecimento especializado nas diversas áreas da engenharia e direito ambiental.

As decisões sobre a viabilidade da implantação de determinados projetos numa região dependem de um completo estudo da capacidade de suporte do meio receptor na integração do empreendimento com os existentes e seus prováveis impactos ambientais.

Embora a solução preventiva da poluição se caracterize por uma complexidade crescente na sua aplicação, ela implica em custos decrescentes para a sociedade. Este estudo rigorosamente técnico elaborado com total isenção deve subsidiar o Estado em suas decisões e ações.

O desenvolvimento industrial no Brasil embora recente quando comparado aos países desenvolvidos apresenta problemas regionais ambientais devido a falta de planejamento mas principalmente a ausência de uma legislação nacional de controle de emissões de poluentes. Estas concentrações de fontes industriais restritas a determinadas áreas estão localizadas em áreas densamente povoadas e poucos recursos naturais quase no limite de sua utilização.

No Estado de São Paulo, uma das áreas industriais com emissões de poluentes atmosféricos com preocupantes índices de qualidade do ar é a região de Paulínia onde estão instalados importantes empreendimentos dos setores químico, petroquímico, distribuidores de derivados de petróleo como GLP e vários combustíveis automotivos, fertilizantes, etc.

Além de todo o parque industrial instalado, esta região, pela proximidade dos mercados produtor e consumidor, oferta de mão de obra altamente especializada e com a disponibilidade do gás natural oriundo da Bolívia, tem um potencial significativo para o aumento da sua capacidade industrial tanto das instalações já existentes quanto pela aprovação de novos projetos.

A disponibilidade do gás natural na região está iniciando uma mudança que economicamente poderá trazer benefícios também para a população que reside nas proximidades. Porém para que haja melhoria de qualidade de vida, todos os projetos de ampliações, quanto para novos empreendimentos, deverá ter o comprometimento de conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação do meio ambiente.

1.1 Objetivos do trabalho

Em qualquer unidade industrial, sistemas de controle da poluição são investimentos extremamente elevados e visto pelos empreendedores como uma inversão não produtiva que quase sempre aumentam os custos de produção. Portanto o desenvolvimento baseado na prevenção melhora não somente a imagem da empresa como também a qualidade de vida das pessoas que ali residem.

A estratégia do estudo em questão está baseada na necessidade de avaliar a qualidade do ar devido ao impacto causados pelas tecnologias propostas no vários projetos em discussão.

Para avaliação do suporte do meio ambiente face ao impacto de algum novo projeto é necessário um conhecimento bastante amplo que na maioria das vezes demandam tempo devido a ausência deles pois é sabido, que o impacto de uma determinada fonte ou grupo de fontes de poluição sobre a qualidade do ar depende das características das fontes, tais como altura da chaminé, temperatura e velocidade dos gases de combustão, taxas de emissões de poluentes; das características do local, tais como relevo, uso e ocupação do solo; e das características meteorológicas, tais como velocidade e direção dos ventos, altura de mistura e estabilidade atmosférica de um ano completo. Entende-se, portanto, que um estudo adequado de impacto de fontes sobre a qualidade do ar deve considerar todas as características mencionadas acima.

Pode-se dizer que este trabalho é uma segunda etapa inserido no mesmo projeto do Laboratório de Poluição do Ar relativo ao estudo a poluição ambiental e do suporte do meio na região de Paulínia baseado no primeiro trabalho que foi o “Estudo do Impacto Ambiental das Fontes Industriais de Poluição do Ar no Município de Paulínia –S.P. Empregando o Modelo ISCST3” (Clemente, 2000).

Esta nova etapa teve como objetivos:

- 1 - atualizar o inventário de emissões utilizado no trabalho anterior;

- 2 - estudar a poluição ar causada pela utilização do gás natural tanto na substituição ao óleo combustível quanto em novos projetos nos vários possíveis cenários;
- 3 - avaliar os impactos causados pelo uso do gás natural nos cenários considerados
- 4 - estimar o impacto causado por essas modificações nas regiões de maior concentração populacional.

O método, os dados, os resultados e as conclusões deste trabalho devem ser considerados na implantação de projetos ou ampliações em áreas industrializadas como o caso desta região ou outros locais ainda preservados. Isto deve ser feito para que possa analisar não somente a escolha do combustível a ser utilizado e local de instalação como também das tecnologias que serão implantadas para controlar as emissões de poluentes e limitar os efeitos impactantes de forma a evitar episódios agudos de poluição.

O capítulo 2 apresenta os conceitos básicos sobre a composição química da atmosfera e sistemas de poluição do ar, os princípios da combustão incluindo composição dos gases de combustão, tipos de combustível, equipamentos utilizados na geração de energia térmica e técnicas de controle de emissões. Por último este capítulo apresenta os modelos de dispersão atmosférica mais utilizados com um detalhamento maior para o ISCST3 que foi o modelo matemático utilizado neste estudo.

O capítulo 3 mostra a caracterização da região apresentando um histórico do crescimento industrial, as principais atividades industriais em Paulínia, as condições climáticas e o impacto das emissões atmosféricas na saúde humana.

O capítulo 4 apresenta uma atualização inventário de emissões elaborada por Clemente (2.000), e as áreas de uso e ocupação do solo feitas. Os cálculos das taxas de emissões atualizadas considerando a utilização do gás natural estão apresentadas em todos os cenários. São mostrados também os cálculos efetuados para a substituição do óleo combustível pelo gás natural e para as termelétricas.

O capítulo 5 apresenta os resultados preditos pelo modelo de dispersão ISCST3 e a comparação nos diversos cenários considerados neste estudo. Foi feita também uma análise com os resultados preditos pelo modelo de dispersão em todos os cenários considerando somente as áreas mais densamente habitadas.

O capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas neste estudo do impacto da utilização do gás natural na região de Paulínia.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA E CONCEITOS BÁSICOS SOBRE FONTES DE POLUIÇÃO DO AR

Capítulo 2: Revisão da literatura e conceitos básicos sobre fontes de poluição do ar

Os conceitos apresentados neste capítulo referem-se a composição química da atmosfera, do fenômeno da poluição do ar, os princípios da combustão dos combustíveis fósseis, os principais poluentes emitidos na combustão, as características dos principais combustíveis fósseis e equipamentos utilizados na geração de energia térmica e elétrica, a geração dos poluentes resultantes da combustão, as técnicas para seu controle e os modelos matemáticos de dispersão de poluentes atmosféricos. Estes conceitos fundamentais pretendem fornecer ao leitor subsídios para o entendimento da formação de poluentes do ar devido a instalações industriais e sobre as ferramentas disponíveis para a predição de seus efeitos.

2.1 Composição química da atmosfera

A Terra é coberta por uma mistura de muitos gases. A concentração de alguns deles no nível do mar é uniforme e não variam substancialmente, conseqüentemente são chamados de gases permanentes. Os mais conhecidos e em maior quantidade são o Nitrogênio, Oxigênio e o Argônio. Mais de 3/4 de todas as moléculas na atmosfera são nitrogênio e cerca de 1/5 são oxigênio. De acordo com Sienfeld (1997), o nitrogênio sendo quimicamente inerte, insolúvel em água e não condensável tem se acumulado ao longo dos anos, tornando-se o gás mais abundante na atmosfera. É estimado que o nível de oxigênio atual foi atingido há 400 milhões de anos (Cloud, 1983). A concentração atual do oxigênio é mantida pelo balanço entre a produção pela fotossíntese e a remoção através da respiração e decaimento do carbono orgânico e não tem sido registrado variações dessas concentrações no meio ambiente. Medições efetuadas há 50 anos mostram que a concentração de oxigênio no nível do mar tem variado menos da incerteza da medida que é de 0,03%

O ar contém muitos outros gases, especialmente inertes, como argônio, neônio e hélio. Alguns deles são encontrados apenas como traços em concentrações de poucas partes por milhão ou menos. A tabela 2.1 mostra os constituintes mais comuns do ar limpo e sua concentração num meio ambiente normal.

É notado que muitos gases podem mostrar variações no tempo e espaço em suas concentrações. Estes são chamados gases variáveis, e os mais conhecidos são o vapor d'água e o dióxido de carbono. A concentração na atmosfera do vapor d'água pode variar de 0 a 7% em volume, dependendo da origem da massa de ar e sua temperatura.

O CO₂ mostra uma variação de concentração sazonal em resposta ao ciclo de crescimento da vegetação em cada hemisfério, mas geralmente as quantias relativas as variações são muito pequenas .

Tabela 2.1: Composição da atmosfera limpa perto do nível do mar (adaptado Heinsohn R. J., Kabel R. L., 1.999)

Gases Permanentes			
Constituintes	Fórmula Química	Volume (%)	Volume(ppmv)
Nitrogênio	N ₂	78,084	
Oxigênio	O ₂	20,946	
Argônio	Ar	0,934	
Neônio	Ne		18,2
Hélio	He		5,2
Kriptônio	Kr		1,1
Hidrogênio	H ₂		0,5
Oxido Nitroso	N ₂ O		0,3
Xenônio	Xe		0,09

Aproximadamente a metade do CO₂ que é liberado é absorvida logo pelos oceanos ou pela fotossíntese das plantas. A outra metade permanece na atmosfera por muitas décadas. Como resultado, a concentração atmosférica do CO₂ está aumentando. Segundo a U.S.E.P.A (1.991), a concentração média do dióxido de carbono aumentou de aproximadamente 275ppm antes da revolução industrial, a 315 ppm quando as estações de monitoração foram instaladas em 1958 e a 367 ppmv em 1999 (U.S.E.P.A., 2.002).

Contrariando a aparente invariabilidade da natureza, a atmosfera é na realidade um sistema dinâmico com os gases constituintes sendo continuamente trocados com a

vegetação, os oceanos, e os organismos biológicos. Os denominados ciclos de gases atmosféricos envolvem um numero de processos físicos e químicos.

Os gases são produzidos por processos químicos na própria atmosfera pela atividade biológica, exalação vulcânica, decaimento radioativo e atividades industriais. Os gases são removidos da atmosfera por reações químicas na atmosfera, por atividades biológicas, por processos físicos na atmosfera (como formação de partículas), e pela deposição e de absorção pelos oceanos e a terra.

Tabela 2.2: Constituição dos gases atmosféricos (Williamson,1973)

Gases Variáveis			
Constituintes	Fórmula Química	Volume (%)	Volume (ppmv)
Vapor D'água	H ₂ O	0-7	
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,032	
Metano	CH ₄		1,5
Monóxido de Carbono	CO		0,1
Ozônio	O ₃		0,02
Amônia	NH ₃		0,01
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂		0,001
Dióxido de Enxofre	SO ₂		0,0002
Acido Sulfídrico	H ₂ S		0,0002

O tempo médio de residência de uma molécula de gás introduzida na atmosfera pode variar de horas até milhões de anos, dependendo da espécie.

Os gases importantes estão na tabela 2.3 agrupados conforme a natureza de seus ciclos globais. A quantidade total de uma espécie na atmosfera assim como dissolvida nos oceanos, M_G , e que deposita na terra como sedimentos, M_S , deve ser igual aquela que tem sido liberada pelo solo no mesmo tempo, M_T

Então:

$$M_T = M_S + M_G \quad (2.1)$$

Se $M_G > M_S$, a maior parte dos elementos tem permanecido na atmosfera e por este motivo podem ser chamados de gases acumulativos. Se por outro lado $M_G < M_S$, somente uma pequena parte desse gás está na atmosfera e seu nível de concentração é determinado por processos resultando em condições quase estado estacionário (Seinfeld J. H., Pandis s. N., 1998).

Desta maneira estes gases podem ser chamados de não acumulativos ou em equilíbrio. A razão M_g/M_s , para os gases nobres e Nitrogênio é maior do que 1. Do CO_2 até o He na tabela 2.3 a razão $M_g/M_s \leq 10^{-3}$ claramente estabelecendo estas espécies como gases em equilíbrio

Tabela 2.3: Gases atmosféricos (Seinfeld J. H., Pandis s. N., 1998)

Gás	Concentração média (ppm)	Tempo de Residência (aproximado)	Ciclo	Situação
Ar	9340		não cíclico	acumulação
Ne	18		"	durante
Kr	1,1		"	toda a
Xe	0,09		"	história
N_2	780.840	10^6 anos	biológico e	?
O_2	209.460	10 anos	microbiológico	?
CH_4	1,65	7 anos	biogênico e químico	Estado quase estacionário (H_2O , CO_2 ?)
CO_2	332	15 anos	antropogênico e biogênico	
CO	0,05-0,2	65 dias	antropogênico e químico	
H_2	0,58	10 anos	biogênico e químico	
N_2O	0,33	10 anos	biogênico e químico	
SO_2	$10^{-5} - 10^{-4}$	40 dias	antropogênico e químico	
NH_3	$10^{-3} - 10^{-4}$	20 dias	biogênico, químico e chuva	
$\text{NO} + \text{NO}_2$	$10^{-6} - 10^{-2}$	1 dia	antropogênico, químico, luz	
O_3	$10^{-2} - 10^{-1}$	?	químico	
HNO_3	$10^{-5} - 10^{-3}$	1 dia	químico e chuva	
H_2O	variável	10 dias	físico-químico	
He	5,2		físico-químico	

Os processos que controlam a quantidade dos gases em equilíbrio variam para os diferentes gases. A composição do vapor d'água da atmosfera é controlado pela variação da pressão de vapor da água com a temperatura. A quantidade de Ozônio é determinada por processos químicos na atmosfera superior e inferior. Os níveis de CH_4 , H_2 , NO_2 , CO são controlados por reações químicas atmosféricas bem como por processos biológicos. É estimado que somente um milésimo de todo o CO_2 lançado para a superfície da terra por exalação permanece no sistema terra/oceano, com a maior parte existindo como sedimentos de carbonatos na terra e na água. Os processos que na verdade controlam o conteúdo do CO_2 atmosférico não estão claramente determinados, embora seja mais provável que estes representem a combinação de equilíbrio químico com oceanos e ciclos geoquímicos. Para o Oxigênio a variação estimada de M_g/M_s , está entre $1/50$ e $1/12$. A maior parte do oxigênio da Terra acredita-se ter sido produzido por fotossíntese e é consumido pela oxidação de minerais na superfície da terra. Então a concentração de oxigênio na atmosfera é provavelmente resultado tanto da acumulação quanto dos ciclos geoquímicos.

2.2 Fenômeno da poluição do ar

O problema de poluição do ar segundo Seinfeld (1986), pode ser basicamente descrito como um sistema constituído de três componentes básicos:

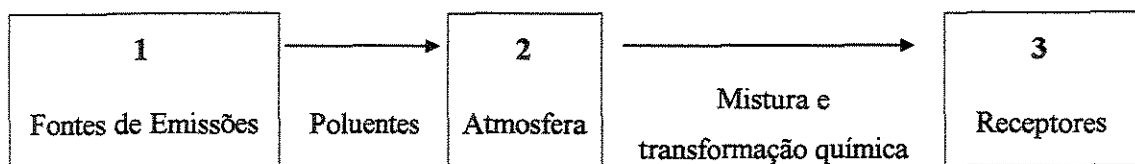


Figura 2.1: Diagrama ilustrativo do fenômeno da poluição

A poluição do ar é definida como uma condição atmosférica na qual substâncias estão presentes em concentrações suficientemente altas, acima do seu nível ambiental normal para produzir efeitos moderados em homens, vegetação ou materiais. Por substâncias, diz-se algum componente ou elemento químico capaz de ser transportado pelo ar. Estas substâncias podem existir na atmosfera como gases, gotículas de líquido ou partículas sólidas. Esta definição inclui qualquer substância, nocivas ou não; contudo o uso

do termo *efeitos moderados* está restrita para as substâncias que causam efeitos indesejáveis.

De acordo com Lora (2.000), as fontes de emissões de poluentes atmosféricos podem classificar-se em :

- Antropogênicas: aquelas provocadas pela ação do homem (indústria, transporte, geração de energia, queimadas, etc.). Estas fontes ocorrem de forma concentrada nos núcleos populacionais
- Naturais: causadas por processos naturais tais como emissões vulcânicas, processos microbiológicos, etc. Em alguns casos estas fontes são maiores que as provocadas pela ação do homem.

Na atmosfera a variedade de matéria transportada pelo ar é tão grande que os poluentes podem ser classificados por vários diferentes métodos:

1) De acordo com a composição química: seleciona-se um pequeno número com os maiores grupos que comprovem ser adequados na discussão dos poluentes do ar:

- a - compostos contendo enxofre
- b - compostos contendo nitrogênio
- c - compostos contendo carbono
- d - compostos contendo halogênio
- e - substâncias tóxicas
- f - compostos radioativos

2) Classificados de acordo com o estado físico; gasoso, sólido, e líquido. Os dois últimos estados significam que o material está presente na atmosfera na forma particulada, então a divisão natural pelo estado físico é a forma gasosa ou particulada.

3) Podem ser classificados também de acordo com a maneira pela qual eles atingem a atmosfera, a saber;

- a - *Poluentes Primários*: aqueles emitidos diretamente das fonte

b - *Poluentes Secundários*: aqueles formados na atmosfera pela interação química entre poluentes primários e constituintes normais da atmosfera

A concentração da pluma de poluentes atmosféricos primários que atingem os receptores numa determinada localização dependem de vários fatores. Chama-se pluma à trajetória espacial de um gás que sai de uma chaminé ou duto e que possui um teor de contaminantes maior que o valor médio atmosférico.

De acordo com Clemente (2.000), os fatores que afetam o transporte, a diluição e a dispersão dos poluentes do ar são classificados em termos de características do ponto de emissão, natureza do material poluente, da estrutura antropogênica e topografia e condições meteorológicas.

- Característica da fonte: a maioria dos efluentes gasosos industriais são lançados para atmosfera através de dutos e chaminés e suas principais características são: localização em coordenadas globais, altura do terreno em relação ao nível do mar, diâmetro e altura da chaminé ou duto, velocidade e temperatura de saída dos gases de exaustão e taxa de emissão dos poluentes geralmente expressa em g/s.
- Natureza do material poluente: no caso de fontes de emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis são: NO_x, SO₂, CO, material particulado, compostos orgânicos voláteis, CO_E e outros gases do efeito estufa, etc. Cada um com determinado tempo de residência ou meia vida.
- Estrutura antropogênica e topografia: a localização da fonte de emissão é importante para as condições de dispersão dos poluentes na atmosfera.
- Condições meteorológicas: existem cinco principais fatores que determinam como uma substância química será dispersa a atmosfera: turbulência, velocidade e direção do vento, estabilidade e umidade (Clemente, 2.000). Os termos definidos abaixo são usualmente empregados nos estudos sobre a dispersão de poluentes na atmosfera.

Turbulência: é a propriedade física do ar que governa a dispersão e diluição dos contaminantes. O movimento médio do ar indica a transferência de

poluentes de uma região para outra e a flutuação turbulenta determina a diluição dos mesmos enquanto se deslocam no ar

Velocidade do vento: afeta a altura de mistura, a taxa de mistura e diluição dos contaminantes gasosos. O aumento da velocidade do vento diminui a altura da pluma. A redução da altura da pluma tende a aumentar a concentração de poluentes no nível do solo. Por outro lado, o aumento da velocidade tende a aumentar a taxa de mistura e diluição dos poluentes, consequentemente reduzindo sua concentração no nível do solo. Dependendo das condições um ou outro efeito torna-se predominante.

Direção do vento: determina a direção na qual os contaminantes mover-se-ão na atmosfera. Quanto maior a distância entre a fonte e o receptor na direção do vento maior é o volume de ar disponível para a diluição dos contaminantes portanto menor a concentração de poluentes.

Estabilidade: refere-se a tendência da atmosfera resistir ou propagar movimentos verticais. A estabilidade está relacionada com a velocidade do vento e com as mudanças de temperatura na direção vertical chamado de “gradiente adiabático”. Num dia de muito sol e pouco vento quando a camada do ar localizada perto do solo aquece consideravelmente o gradiente atmosférico é maior que o gradiente da pluma (adiabático), ou seja o ar atmosférico resfria-se mais rapidamente que o ar deste volume. Isto significa que este ar estará mais quente do que a atmosfera circundante pelo que continuará subindo até a equalização das temperaturas. Um gradiente vertical de temperatura maior que o adiabático caracteriza atmosfera instável, com boa dispersão dos poluentes. Um gradiente sub-adiabático o ar da pluma estará mais frio que o circundante pelo que retornará a sua posição original. Na condição de atmosfera estável, tem-se o gradiente isotérmico com a temperatura constante com a altura e a inversão térmica, onde observa-se um aumento da temperatura com a altura constituindo um regime extremamente estável. É uma situação propícia para episódios de poluição muito comum na cidade de São Paulo nos meses de inverno

Umidade: algumas substâncias químicas são solúveis no vapor d'água, proporcionando uma redução de concentração deste poluente na atmosfera.

Segundo Seinfeld (1986), o primeiro tipo de poluição do ar (identificado foi caracterizado pelas altas concentrações de compostos de enxofre (SO_2 e Sulfato), e partículas resultantes da combustão de carvão e combustível com alto teor de enxofre.

Cidades com este tipo característico de poluição do ar são freqüentes em climas frios onde a geração de energia elétrica e aquecimento doméstico são as maiores fontes de emissão (exemplos incluem Londres, Nova Iorque e Chicago). Neste caso a poluição do ar consiste principalmente do poluente primário SO_2 e partículas contendo sulfato como secundários.

O segundo tipo de poluição do ar apareceu somente com o uso muito difundido da gasolina como combustível de motores. Embora os gases de descarga dos automóveis foram reconhecidos como potenciais poluentes do ar já em 1915, somente em 1945 que o primeiro problema de poluição do ar definitivamente atribuído as emissões dos automóveis surgiu em Los Angeles. Este tipo de poluição, antigamente característica exclusiva de Los Angeles, ocorre agora mundialmente em áreas metropolitanas nas quais existe um tráfego intenso de automóveis; Tóquio, Atenas, e Roma são três exemplos. Embora historicamente o segundo tipo de poluição do ar tenha sido chamado de "*smog*" (ou *smog fotoquímico*), aparentemente proveniente da condensação das palavras inglesas *smoke* e *fog*, e de fato nem *smoke* ou *fog* mas reagentes e produtos de uma série complexas de reações que acontecem quando a luz do sol irradia na atmosfera carregada com gases orgânicos e óxidos de nitrogênio. *Smog* fotoquímico ocorre com altas temperaturas radiação da luz solar e baixa umidade. Os principais poluentes primários no *smog* fotoquímico são o óxido nítrico e hidrocarbonetos, os quais são rapidamente transformados em poluentes secundários, ozônio, nitratos orgânicos, hidrocarbonetos oxidáveis, e denominados aerossol fotoquímico. Os poluentes secundários são os responsáveis pelos efeitos tais como irritação nos olhos e danos na vegetação.

A maioria das atividades que a humanidade faz em larga escala influenciam a composição das substâncias da atmosfera tornando-a hostil á saúde e ao desenvolvimento dos ecossistemas no qual a quantidade e a qualidade de vida humana dependem (Cowling, 1985).

A maior influência humana na composição química da atmosfera resulta da combustão de combustíveis fósseis, desenvolvimento urbano e desmatamento da terra pela queima da vegetação natural e disposição de excrementos de humanos tanto quanto de animais. Segundo Rodle H. E Herrera R. (1988), as atividades humanas que influenciam a composição química da atmosfera incluem:

- geração de eletricidade
- fundição e refinamento de metais;
- produção e uso de concreto, vidro, cerâmica e materiais plásticos;
- refino e uso de petróleo e petroquímica;
- uso de veículos de transporte;
- aquecedores de água e ambiente;
- decomposição e incineração de resíduos sólidos e materiais infectados;
- produção e aplicação de fertilizantes, pesticidas e produtos químicos para agricultura e silvicultura;
- disposição de excrementos de humanos e animais domésticos;
- queima de biomassa e resíduos de fazendas e florestas, e
- utilização de artefatos explosivos na paz e na guerra

Poluição do ar e águas por todas estas atividades ressalta a característica de sociedades urbanas e industriais

Ainda segundo Rodle H. E Herrera R. (1988), os poluentes transportados pelo ar de maior preocupação incluem gases tóxicos tais como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis (COV – do inglês VOC *volatiles organics compounds*) e monóxido de carbono; elementos tóxicos tais como chumbo e fluoretos; materiais particulados; ozônio e outros oxidantes fotoquímicos e deposição. Seis dos oito tipos de substâncias transportadas pelo ar são poluentes primários lançados diretamente de fontes estacionárias e móveis; as duas últimas são poluentes secundários formados na atmosfera por transformações químicas de poluentes primários. Amônia e poeira alcalina são outros poluentes primários que tem um efeito de redução da acidez por outros poluentes. Estas substâncias aero-transportadas e seus produtos de reação são carregados pelos ventos e nuvens sempre que o vento sopra. Elas são então depositadas na forma de

gases, aerossóis finos particulados ou como substâncias dissolvidas ou suspensas na precipitação. Cada processo de deposição deixa produtos químicos das substâncias aerotransportadas na superfície da vegetação, solos, águas superficiais e construções culturais e de engenharia para pequenas ou longas distâncias das fontes originais de emissão.

Pesquisa em regiões industriais do mundo tem demonstrado a função dos poluentes do ar nos processos de acidificação. A influência dos produtos químicos aerotransportadas na acidificação do ar e precipitação é mais pronunciada nas regiões onde emissões de gases sulfurosos e óxidos de nitrogênio são grandes e onde o ar contém somente quantidades reduzidas de substâncias neutralizadoras dos ácidos tais como amônia ou poeira alcalina contendo amônia, cálcio, sódio magnésio e potássio. Os ecossistemas terrestres e aquáticos mais afetados estão situados em regiões cujos solos são naturalmente ácidos com pequena capacidade de troca de íons e de absorção de sulfatos. Isto geralmente ocorre em áreas onde as rochas contém pequenas quantidades de calcário e outros minerais neutralizadores de ácido.

O dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio exercem influência tanto direta quanto indiretamente nos organismos e materiais. Dentro dos principais efeitos diretos estão os efeitos a saúde, danos a vegetação e corrosão devido ao alto conteúdo de dióxido de enxofre. Os efeitos diretos são determinados pelas concentrações de poluentes no ar e geralmente declinam rapidamente com o aumento da distância das fontes de emissão. Por consequência os efeitos diretos são de natureza local, com extensão geográfica de poucas dezenas de quilômetros.

Dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio são oxidados na atmosfera a ácidos sulfúrico e nítrico. Na deposição estes ácidos causam os seguintes efeitos indiretos:

1. Organismos na água são afetados quando aumentam os íons contendo hidrogênio e quando metais tóxicos são lixiviados a partir dos sedimentos.
2. Plantas são afetadas quando substâncias química e biológicas do solo foram alteradas por íons hidrogênio e alumínio.
3. O homem é afetado tanto por beber água de fontes superficiais quanto comer peixes e outros organismos aquáticos que venham a ter altas quantidades pelo aumento de metal solubilizado devido a influência de íons de hidrogênio.

Ainda que as densidades das emissões regionais dos óxidos de enxofre e nitrogênio em muitos países tropicais são ainda muito menores do que aquelas de muitos países industrializados da zona temperada, algumas regiões tropicais estão tendo um aumento muito rápido. Certas regiões tropicais estão provavelmente experimentando severa poluição do ar e problemas relacionados a acidificação se a tendência atual na urbanização e industrialização e aumento da uso de fontes de energia fóssil ou biomassa continuarem além do século 20 (McCormick, 1985).

No Brasil onde a base energética ainda é predominantemente hidráulica, a utilização do petróleo nacional com baixo teor de enxofre e a gasolina (gasol), dos automóveis contendo quase 25% de álcool anidro faz com que as emissões de SO₂ e NO_x sejam bem menores do que a de outros países em condições similares.

2.3 Princípios de combustão

2.3.1 Definições

Combustão é a reação química do oxigênio com materiais combustíveis em cujo processo se apresentam luz e rápida produção de calor. A diferença entre a reação química de oxidação clássica (ferrugem, zinabre, alumina, etc.) e a de combustão é a velocidade com que esta última ocorre, independente da quantidade de calor liberado (Vandaveer e Segeler, 1965).

A combustão estequiométrica é a reação de oxidação teórica que determina a quantidade exata de moléculas de oxigênio necessárias para efetuar a completa oxidação de um combustível.



A combustão completa é a reação de combustão em que todos os elementos oxidáveis constituintes do combustível se combinam com o oxigênio, particularmente o

carbono e o hidrogênio (H), que se convertem integralmente em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) independentemente da existência de excesso de oxigênio (O_2) para a reação.

A combustão incompleta ou parcial é a reação em que aparecem produtos intermediários da combustão, especialmente o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2), resultado da oxidação incompleta dos elementos do combustível. Ela pode ser induzida pela limitação na quantidade de oxigênio disponível para a reação, pelo resfriamento ou sopragem da chama.

A combustão real: é a reação que ocorre na prática nos equipamentos combustores com maior ou menor excesso de ar e com a presença de alguma quantidade mínima de produtos intermediários da combustão.

A auto combustão, também chamada combustão espontânea, ocorre quando a temperatura de uma substância se eleva até atingir a temperatura de ignição. Quando toda a substância está nesta temperatura, qualquer aporte mínimo de energia gera a auto-ignição.

A relação ar/combustível, é uma relação entre a quantidade de ar e a quantidade de combustível utilizadas na reação de combustão que pode ser:

a- Teórica: é a quantidade de ar atmosférico que fornece a quantidade exata de moléculas de oxigênio necessárias para efetuar a combustão estequiométrica. As reações de combustão são normalmente realizadas com o oxigênio (O_2) contido no ar atmosférico ou enriquecida com o fornecimento de O_2 puro suplementar.

b - Excesso de Ar: para reduzir ao mínimo a presença dos produtos intermediários em uma combustão, tais como monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), aplica-se uma quantidade de ar superior ao ar teórico, chamada ar real, para que o excesso de oxigênio (O_2) proporcione uma reação próxima da combustão perfeita. A diferença entre o ar teórico e o ar real é chamada de excesso de ar e é apresentada como uma relação percentual.

2.3.2 Condições de Ignição

Limites de Inflamabilidade: uma mistura de gás inflamável é aquela em que a chama se propaga. A iniciação da chama é realizada por uma fonte externa. Os limites de

inflamabilidade de um combustível gasoso definem a faixa de diluição mínima e máxima do gás em ar para que a combustão possa ocorrer.

Abaixo do limite mínimo a mistura não queimará sem a presença contínua de uma fonte de calor externa. Acima do limite máximo a mistura o gás age como diluente e a chama não se propaga.

Fatores que Influenciam os Limites de Inflamabilidade

- a) Temperatura da Mistura: uma elevação da temperatura inicial da mistura gás combustível/ar tendem aumentar os limites de inflamabilidade, ou seja, o limite inferior se reduz e o limite superior se eleva.
- b) Pressão da Mistura: os valores tabelados dos limites de inflamabilidade são obtidos para a pressão atmosférica. Próximo da pressão atmosférica os valores não variam de forma significativa. Em pressões inferiores a atmosférica a tendência geral é de diminuição da faixa de inflamabilidade, com elevação do limite inferior e redução do limite superior. Em pressões superiores à atmosférica o limite inferior tende a permanecer estável enquanto o limite superior apresenta um aumento.
- c) Temperatura de Ignição ou de Inflamação: é a menor temperatura na qual o calor é gerado pela combustão em velocidade superior ao calor dissipado para a vizinhança, dando à mistura condições de se auto-propagar. Abaixo desta temperatura a combustão da mistura ar gás só ocorrerá continuamente mediante o fornecimento ininterrupto de calor externo. A temperatura de ignição não é uma propriedade fixa de um gás pois varia de forma significativa com parâmetros como o excesso de ar, a taxa de diluição do gás na mistura, a concentração de oxigênio no ar de combustão, a composição do gás combustível, a velocidade da mistura ar gás, pressão da mistura, leis do escoamento dos fluidos, fontes de ignição e gradientes de temperatura.

Apesar desta variabilidade, a temperatura de ignição é um importante parâmetro de medida da tendência de um objeto quente provocar a ignição de uma mistura e portanto, base técnica para considerações de segurança. A temperatura de ignição

de muitas substâncias combustíveis se reduz com o aumento da pressão, o que representa um importante fator para a operação dos motores alternativos e turbinas a gás;

d) Energia de Ignição ou Inflamação; é a energia mínima que deve ser fornecida por uma chama, centelha elétrica ou fonte de calor à uma mistura combustível para que esta possa atingir a temperatura de ignição em algum ponto e iniciar a propagação da combustão.

2.3.3 Propagação da Combustão

Obtidas as condições para a combustão, ou seja, mistura dentro da faixa entre os limites de inflamabilidade e existência de uma fonte externa capaz de fornecer a energia de ignição a um ponto da mistura que atingirá a temperatura de ignição, se inicia o processo de propagação da combustão.

A características da propagação da combustão, sendo a principal delas a velocidade de propagação da chama, são função do gás combustível, da composição da mistura ar combustível, da sua temperatura, da sua pressão, das características físicas da câmara de combustão e da taxa de absorção de calor da mistura.

Velocidade de propagação da chama, também chamada de taxa de propagação da chama, velocidade de ignição ou velocidade de queima, é a velocidade com que a frente de chama se desloca através da mistura ar combustível, inflamando a mistura ainda não queimada. A taxa de propagação da chama ocorre de dois modos:

a- Deflagração: é a propagação da combustão que ocorre por transmissão de calor devido à condução, convecção e radiação da chama para a mistura ar gás vizinha, levando esta a atingir a temperatura de inflamação e iniciar a combustão. A velocidade de propagação da chama neste processo é relativamente baixa se comparada às velocidades máximas possíveis

b- Detonação: é a propagação da combustão que ocorre pelo deslocamento de uma violenta onda de choque de pressão que comprime a mistura gasosa e a leva à sua temperatura de inflamação. A energia necessária à manutenção da onda de choque

se origina na própria combustão. As velocidades de propagação da chama em condições de detonação são elevadíssimas, variando entre 1.500 e 6.000 vezes as velocidades em condições normais de combustão à pressão constante.

2.3.4 Poder Calorífico

É a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de uma substância combustível. Devido a formação de água(H_2O) nos produtos da combustão foram definidos dois valores de poder calorífico para as substância combustíveis:

Poder Calorífico Superior (PCS) é a energia liberada pela combustão com a água (H_2O) dos produtos da combustão em estado líquido;

Poder Calorífico Inferior (PCI) é a energia liberada pela combustão com a água (H_2O) dos produtos da combustão em estado vapor.

A diferença entre o PCS e o PCI está na quantidade de calor latente que o vapor d'água nos produtos combustão possui, que foi fornecida pelo combustível e que não será aproveitada.

2.3.5 Temperatura Adiabática da Chama

É a temperatura atingida pela mistura ar combustível em um processo de combustão adiabático, ou seja, um processo sem troca de calor dos reagentes com o meio, sem realização de trabalho ou variações de energia cinética e potencial.

Esta é a temperatura máxima que pode ser alcançada pela mistura ar combustível já que trocas de calor ou combustão incompleta reduziriam a temperatura da chama

Para um determinado combustível e os reagentes à uma dada pressão e temperatura, a máxima temperatura adiabática da chama é alcançada na mistura estequiométrica. O excesso de ar tende a reduzir a temperatura adiabática da chama.

2.3.6 Composição dos Gases de Exaustão

Os gases de exaustão, também chamados produtos da combustão tem como seus componentes básicos o dióxido de carbono (CO_2), vapor d'água (H_2O), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2).

Tabela 2.4: Produtos da Combustão Perfeita de Diversos Gases (Sem Excesso de Ar (adaptado de: Vandaveer., F. E., 1.965b)

Substância	Proporção em Volume ($\text{m}^3 \text{ produto} / \text{m}^3 \text{ combustível}$)				Ponto de Orvalho ($^{\circ}\text{C}$)	Proporção em Massa ($\text{kg}_{\text{produto}} / \text{kg}_{\text{combustível}}$)					Proporção de CO_2 (volume em base seca %)
	CO_2	H_2O	N_2	Total		CO_2	H_2O	N_2	SO_2	Total	
Carbono						3,66		8,86		12,53	29,30
Monóxido de Carbono	1,00		1,88	2,88		1,57		1,90		3,47	34,70
Hidrogênio		1,00	1,88	2,88	72		8,94	26,41		35,34	
Hidrocarbonetos Parafinados											
Metano	1,00	2,00	7,53	10,53	59	2,74	2,25	13,28		18,27	11,73
Etano	2,00	3,00	13,18	18,18	57	2,93	1,80	12,39		17,12	13,18
Propano	3,00	4,00	18,82	25,82	56	2,99	1,63	12,07		16,70	13,75
Butano	4,00	5,00	24,47	33,47	54	3,03	1,55	11,91		16,49	14,05
Pentano	5,00	6,00	30,11	41,11	53	3,05	1,50	11,81		16,35	14,24
Hexano	6,00	7,00	35,76	48,76	53	3,06	1,46	11,74		16,27	14,37
Heptano	7,00	8,00	41,40	56,40	53	3,07	1,44	11,69		16,20	14,46
Octano	8,00	9,00	47,05	63,05	53	3,08	1,42	11,65		16,15	14,80
Série Olefinas											
Eteno	2,00	2,00	11,29	15,29	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
Propeno	3,00	3,00	16,94	22,94	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
Buteno	4,00	4,00	22,59	30,59	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
n-Penteno	5,00	5,00	28,23	38,23	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
Série Aromáticas											
Benzeno	6,00	3,00	28,23	37,23	42	3,38	0,69	10,22		14,30	17,53
Tolueno	7,00	4,00	33,88	44,88	44	3,34	0,78	10,40		14,53	17,12
Xileno	8,00	5,00	39,52	52,52	45	3,32	0,85	10,53		14,70	16,83
Gases Diversos											
Acetileno	2,00	1,00	9,41	12,41	39	3,38	0,69	10,22		14,30	17,53
Naftaleno	10,00	4,00	45,17	59,17	38	3,43	0,56	9,97		13,96	18,13
Alcool Metílico	1,00	2,00	5,65	8,65	64	1,37	1,13	6,64		9,14	15,05
Alcool Etilico	2,00	3,00	11,29	16,29	59	1,91	1,17	8,09		11,17	15,05
Amônia		1,50	3,32	4,82	70	1,76	1,59	7,82		11,16	
Formaldeído	1,00	1,00	3,76	5,76	57	1,47	0,60	3,55		5,61	20,99
Ácido Fórmico	1,00	1,00	1,88	3,88	66	0,96	0,39	1,16		2,50	34,70
Acetaldeído	2,00	2,00	9,41	13,41	54	2,00	0,82	6,05		8,87	17,53
Gases Sulfúricos											
Enxofre			1,00	3,76				1,66	1,50	3,16	
Sulfito de Hidrogênio		1,00	1,00	5,65	52		0,53	4,69	2,82	8,03	
Metil mercaptan	1,00	2,00	1,00	11,29	52	0,55	0,45	3,99	1,20	6,18	9,55
Etil mercaptan	2,00	3,00	1,00	16,94	52	0,94	0,57	5,09	1,02	7,62	12,93
Propil mercaptan	3,00	4,00	1,00	22,58	52	1,22	0,67	5,90	0,89	8,68	14,64
Butil mercaptan	4,00	5,00	1,00	28,23	52	1,44	0,74	6,53	0,79	9,46	15,71
Amil mercaptan	5,00	6,00	1,00	33,88	52	1,62	0,79	7,03	0,71	10,25	16,42

A tabela 2.4, apresenta como referência a composição dos gases de exaustão para a combustão perfeita de diversos combustíveis gasosos.

Os gases de exaustão de uma combustão real contém muitos outros produtos além dos relacionados acima, entre eles o monóxido de carbono(CO), hidrogênio (H₂), aldeídos, hidrocarbonetos insaturados, óxidos de nitrogênio(NO_x), dióxido de enxofre(SO₂), trióxido de enxofre(SO₃) e gases combustíveis não queimados. O aparecimento destes compostos e sua proporção depende dos elementos componentes combustível, do excesso de ar e das condições em que a combustão se processa, como temperatura, pressão e características construtivas do queimador e da câmara de combustão

As equações estequiométricas da combustão fornecem as quantidades de CO₂ e H₂O emitidas mas não todos os poluentes que são formados durante este processo principalmente devido a queima incompleta com a formação de vários poluentes como pode ser observado na tabela 2.5.

Tabela 2.5: Poluentes emitidos na combustão (adaptado Willianson, 1973)

Gás	Concentração Atmosférica (ppm)	Emissões		Tempo de meia -vida
		Combustão	Natural	
CO ₂	320	13	160	2-5 anos
CO	0,08	0,27	4.0	0,2 anos
SO ₂	0,002	0,13	0,044	4 dias
HC (exceto CH ₄)	<0,001	0,1	0,2	—
NO e NO ₂	0,001	0,05	0,5	5 dias
H ₂ S	0,0002	0,003	0,1	2 dias

Obs.: Tempo de meia vida indica o tempo estimado entre a emissão da quantidade de um dado poluente e a remoção do ar de metade desta quantidade através de meios naturais.

2.4 Principais poluentes emitidos pelas fontes de combustão

Emissões é o termo usado para descrever os gases e as partículas lançados no ar por uma variedade das fontes, incluindo indústrias, plantas de geração de energia elétrica, veículos motorizados, aviões e fontes naturais tais como vegetação e atividades biológicas.

Estas emissões podem causar riscos a saúde e contribuir para a poluição do ar, aquecimento global e a destruição da camada de ozônio. Para o propósito deste estudo os poluentes descritos abaixo são: NO_x, material particulado, compostos orgânicos voláteis e o SO₂.

2.4.1 Mecanismos de formação de NO_x

Existem duas fontes de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), na combustão de combustíveis fósseis convencionais. A primeira é a oxidação do N₂ atmosférico em altas temperaturas da combustão. O NO_x térmico resulta da oxidação do nitrogênio atmosférico em altas temperaturas na região de pós-chama. O NO_x imediato é formado na reação de fragmentos de hidrocarbonetos com nitrogênio atmosférico. A segunda fonte é a oxidação de componentes do combustível contendo nitrogênio. O NO_x formado nestas reações é denominado NO_x do combustível. Estes três mecanismos estão descritos abaixo como segue:

a) Cinética do NO_x térmico

O óxido nítrico é produzido pela oxidação do nitrogênio atmosférico durante a combustão em altas temperaturas, mostrada pela reação (2.4). As fontes mais comuns incluem motores de automóveis, fornos e caldeiras queimando combustível fóssil.



Contudo o caminho cinético para formação do NO não é o ataque da molécula de oxigênio na molécula de nitrogênio, pois esta taxa é muito lenta ao considerar o NO formado (Williamson, 1973).

As reações químicas chave num sistema oxigênio/nitrogênio para temperatura abaixo de 4.500°K aproximadamente são mostradas na tabela 2.6 abaixo. Esta cadeia foi primeiramente postulada por Zeldovich (1946), e é referida como mecanismo de Zeldovich ou térmico.

A dissociação do N₂ em nitrogênio atômico torna-se importante para temperaturas acima de 4.500 °K.

Tabela 2.6: Constantes da taxa para produção de NO_x térmico^(a), (Sienfeld, 1.986)

Reação	Reação Direta cm ³ .molécula ⁻¹ sec ⁻¹	Reação Inversa cm ³ .molécula ⁻¹ sec ⁻¹
O ₂ + M ↔ 2O + M (c)(2.5)	$1,876 \times 10^{-6} T^{-1/2} \exp(-118.000/RT)$	$2,6 \times 10^{-33}$ (b)
O + N ₂ ↔ NO + N (2.6)	$1,16 \times 10^{-10} \exp(-75.500/RT)$	$2,57 \times 10^{-11}$
N + O ₂ ↔ NO + O (2.7)	$2,21 \times 10^{-14} T \exp(-7080/RT)$	$5,3 \times 10^{-15} T \exp(-39.100/RT)$

(a) Ammann e Timmins (1966)

(b) Reação de terceira ordem, cm⁶ molécula⁻² sec⁻¹

(c) M significa um terceiro componente

Embora a formação do NO_x térmico durante a combustão deva ser analisada como um processo cinético um ponto importante é perguntar qual a composição de equilíbrio da mistura de nitrogênio-oxigênio em função da temperatura. A composição de equilíbrio fornece uma estimativa para as concentrações de NO e NO₂ que podem ser atingidas nas temperaturas de combustão correspondentes.

A primeira reação é simplesmente reação de dissociação e recombinação de oxigênio. As próximas duas são reações de troca e responsáveis pela formação de NO.

Essas reações tem altas energias de ativação e taxas que aumentam rapidamente com o aumento de temperatura. É esperado que a dissociação molecular do oxigênio não seja importante até que se atinja determinada temperatura , devido a grande energia de ativação. A reação direta O+ N₂ tem também uma alta energia de ativação, embora a reação

reversa $\text{NO} + \text{N}$ tenha energia de ativação igual a zero e então muito rápida. A reação $\text{N} + \text{O}_2$ tem baixa energia de ativação e por isto é rápida na direção direta; a reação reversa $\text{NO} + \text{O}$ tem alta energia de ativação então e por isto decresce rapidamente com a diminuição da temperatura.

Ammann e Timmins (1966), apresentaram o cálculo da composição do ar como função da temperatura numa faixa de 1000K a 7000K. Os aspectos importante no cálculo do equilíbrio são:

1. A concentração máxima de NO é obtida para aproximadamente 3500K
2. A dissociação do O_2 molecular em espécie atômica é considerável acima de 3000K.
3. Como notado acima, a dissociação do nitrogênio torna-se importante acima de 4500 K. A fração molar máxima atingida é 0,0052

A característica qualitativa do cálculo do equilíbrio completo pode ser esclarecido pela consideração concentração de equilíbrio do NO que é prevista da reação total:



com a constante de equilíbrio k , dada por;

$$k = 4,69\exp(-21.600/RT) = \frac{x_{\text{NO}}}{x_{\text{N}_2}^{1/2} x_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2.2)$$

em que:

R = constante dos gases

T = temperatura em K

x_{ii} = fração molar do componente i

Considerando a relação dos átomos de Nitrogênio e Oxigênio como 4 (aproximadamente a relação do ar) e 40 (combustão dos gases combustíveis para 10% de excesso de ar).]

Como:

$$x_{NO} + x_{N_2} + x_{O_2} = 1 \quad (2.3)$$

Então:

$$\frac{x_{NO} + x_{N_2}}{x_{NO} + x_{O_2}} = \beta = \frac{\text{moles } N}{\text{moles } O} \quad (2.4)$$

para obter k como função somente de x_{NO} e β .

Os valores da fração molar de NO para as temperaturas são mostrados na tabela 2.7.

Tabela 2.7: Valor das frações molares (Seinfeld, 1986)

β	Temperatura (°K)		
	2000	3000	4000
4	0,00785	0,045	0,1
40	0,00295	0,0152	0,029

Segundo Seinfeld (1986), como uma das conclusões pode-se afirmar que a fração molar no equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da razão N/O. Então espera-se que os principais fatores que conduzem a formação de NO são as condições de altas temperaturas e grande disponibilidade de oxigênio.

Então a melhor maneira prática de se controlar a formação de NO é reduzir a temperatura do gás de combustão e/ou a concentração do oxigênio.

Seguindo a mesma linha, pode-se estimar a fração molar de equilíbrio de NO₂ na exaustão da combustão. Para isto é necessário considerar duas reações:



Com a constante de equilíbrio para 1 atm:

$$k_1 = 4,69 \exp(-21.600/RT) = \frac{x_{NO}}{x_{N_2}^{1/2} x_{O_2}^{1/2}} \quad (2.5)$$

$$k_2 = 2,5 \times 10^{-4} \exp(13.720/RT) = \frac{x_{NO_2}}{x_{N_2}^{1/2} x_{O_2}^{1/2}} \quad (2.6)$$

Como:

$$x_{NO} + x_{NO_2} + x_{N_2} + x_{O_2} = 1 \quad (2.7)$$

Então:

$$\frac{x_{NO} + x_{NO_2} + x_{N_2}}{x_{NO} + x_{NO_2} + x_{O_2}} = \beta = \frac{\text{moles } N}{\text{moles } O} \quad (2.8)$$

onde obtém-se:

$$x_{NO_2} = K_1 K_2 x_{N_2}^{1/2} + x_{O_2} \quad (2.9)$$

Os valores da fração molar de NO_2 mostrados na tabela 2.8 foram determinados desta maneira estão calculados para o ar e para o gás de exaustão cuja composição é: 3,3% de O_2 e 76% de N_2 para $T = 298 \text{ K}$, 1273 K e 1873 K :

Tabela 2.8: Fração Molar de NO_2 (Seinfeld, 1986)

β	Temperatura ($^{\circ}\text{K}$)		
	298	1273	1873
4	$3,63 \times 10^{-10}$	$9,69 \times 10^{-6}$	$2,64 \times 10^{-5}$
40	$5,59 \times 10^{-11}$	$1,49 \times 10^{-6}$	$4,05 \times 10^{-6}$

Portanto conclui-se praticamente que todo o NO_x formado na combustão existirá como NO (Realmente pequenas quantidades cerca de 5% do NO pode ser convertido a NO₂ na exaustão dos gases do processo de combustão por reações de terceira ordem:



b) Cinética do NO_x imediato

Medições experimentais na chama do queimador mostrou que quando os perfis de concentração foram extrapolados para uma posição na frente do queimador e anterior a chama a concentração de NO não chegava a zero mas porém a um valor maior. Tais resultados foram mais predominantes nas chamas com excesso de combustível. Fenimore (1971) argumentou que outras reações além do mecanismo de Zeldovich existiam na chama e que algum NO estava começando a se formar nestas regiões de chama. Ele chamou este NO de NO imediato (*prompt NO*). Ele notou que o NO imediato não era encontrado em chamas de não hidrocarbonetos como CO-ar e H₂-ar os quais foram analisados experimentalmente da mesma maneira que as chamas de hidrocarbonetos. O seguinte esquema de reação foi sugerido para explicar o NO encontrado na zona de chama envolvendo espécies de hidrocarbonetos e nitrogênio atmosférico:



O N atômico pode formar NO pelo menos em parte pelas reações



No caso de haver concentrações relativamente altas de O e OH, os compostos C-N a formação de NO segue a rota do NO_x combustível (VAN DER LANS et al., 1997) como também o radical CN pode ser formar NO pelo ataque do oxigênio atômico quanto o

molecular. É bem conhecido que o CN existe na chama e proporciona a cor violeta no bico de Bunsen

Com o propósito de verificar se outras reações além do mecanismo de Zeldovich são efetivas na formação do NO, vários pesquisadores iniciaram o estudo da cinética de formação do NO. Alguns dos melhores trabalhos nesta área foram de Bowman e Seery (1972), que estudaram o sistema $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$

Bachmeier *et al.*(1973), confirmaram os postulados de Fenimore e deram maior discernimento ao problema do NO da chama. Eles mediram o NO imediato formado como função da taxa de equivalência para muitos compostos de hidrocarbonetos, e o significativo desses resultados é que o máximo do NO imediato é alcançado com o excesso de combustível (*fuel-rich*), permanecendo com um alto nível através desta região e então caindo bruscamente na relação de equivalência de 1,4.

Detalhes cinéticos para a formação do NO imediato devem começar com as possíveis reações entre N_2 e fragmentos de hidrocarbonetos como Fenimore sugeriu inicialmente. Hayhurst e Vance (1983), sugerem que duas prováveis outras reações devem ser incluídas naquelas mencionadas por Fenimore. As quatro reações devem ser então:



Em cada caso acima os produtos de reação são HCN e CN, os quais na chama de hidrocarbonetos, são indistinguíveis por causa das rápidas reações de equilíbrio descritas abaixo:



As espécies NH produzem imediatamente NO através:



Como também é possível



As equações (2.21) a (2.25) são todas exotérmicas. Além dessas são consideradas as equações também exotérmicas:



Reações de HCN com várias espécies oxidantes, exceto o OH, são muito endotérmicas e não muito comum se processarem. A subsequente reação do CN para formar NO é relativamente direta. Hayhurst e Vance (1983), estabeleceram que a quantidade de NO imediato em sistemas com excesso moderado de combustível é proporcional ao número de átomos de carbono presentes por unidade de volume e é independente do hidrocarboneto original. Uma das conclusões que se chegou é que as reações (2.11) e (2.12) e o equilíbrio representado pela equação (2.14) são as etapas mais prováveis de inicialização do NO imediato.

c) Cinética do NOx combustível

Em vários experimentos recentes, tem sido mostrado que as emissões de equipamentos de combustão que operam com compostos contendo nitrogênio no combustível eram altas ou em outras palavras, a ligação combustível-nitrogênio é uma importante fonte de NO. Experimentos iniciais de Martin e Berkau (1971) despertaram um grande interesse.

Martin e Berkau (1.971), adicionaram 0,5% de piridina em óleo combustível e encontraram quase uma ordem de magnitude aumentado sobre o NO formado somente do óleo combustível. Estes resultados estão mostrados na figura 2.2.

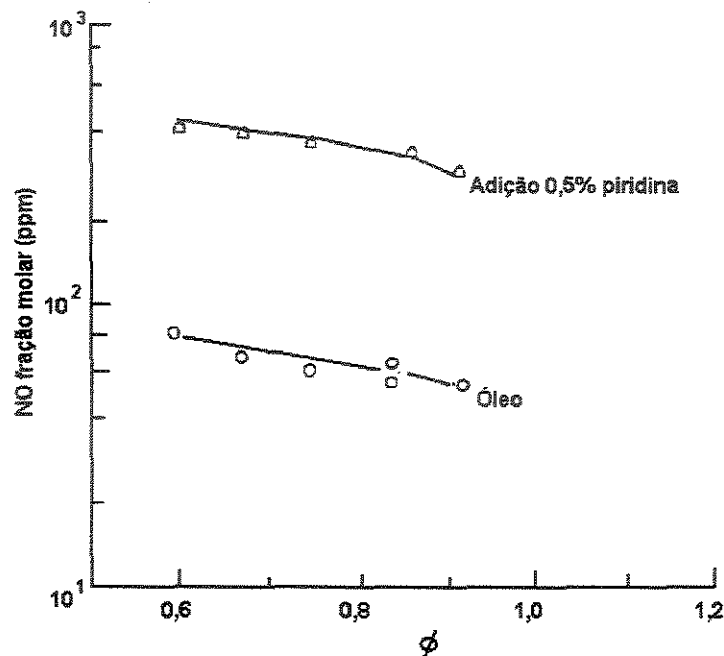


Figura 2.2: Emissão de NO da combustão de óleo no forno do laboratório (Glassman, 1987)

Durante a combustão dos combustíveis que apresentam em suas moléculas, compostos com nitrogênio ligado, estes compostos com nitrogênio ligado, provavelmente passarão por alguma decomposição térmica antes da admissão à zona de combustão. Portanto os precursores para a formação do NOx são geralmente compostos contendo nitrogênio de baixo peso molecular ou radicais (NH_3 , NH_2 , NH , HCN , CN , etc) (Glassman, 1987).

A origem destes compostos (Miller e Bowman, 1989) é o cianeto de hidrogênio se o nitrogênio está ligado a um anel aromático e amônia quando o nitrogênio está ligado a um grupo amina. Tudo indica que a oxidação de compostos contendo nitrogênio ligado ao combustível é rápida e ocorre na escala de tempo comparada a liberação de energia da reação no sistema de combustão. Esta conclusão aparece do fato que as reações de oxidação do NH e CN discutidas acima são mais rápidas do que a divisão da cadeia de reação

Portanto não é possível extinguir o sistema de reações para evitar a formação do NO do nitrogênio ligado ao combustível como no nitrogênio atmosférico. Na região próxima a zona de combustão as concentrações de NO excedem de forma significativa os valores de equilíbrio calculados. Na zona de pós combustão a concentração de NO decresce lentamente para misturas pobres em combustível e mais rapidamente para misturas ricas, observando os resultados de Bowman e Seery (1972). Quando o combustível com compostos nitrogenados está presente, grandes quantidades de NO são produzidas tanto para misturas pobres quanto para com proporções estequiométricas e relativamente menores quantidades para misturas ricas em combustível. A formação de NO apresenta-se pouco dependente da temperatura, indicando dessa forma uma etapa com baixa energia de ativação

A alta produção de NO na faixa de mistura pobre da estequiometria propõe um dilema. É desejável operar com mistura pobre para reduzir as emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono, porém com combustível contendo nitrogênio ligado a molécula uma alta formação de NO poderá ser obtida. O motivo que leva a esta formação e que as reações que conduzem a redução de NO para uma concentração de equilíbrio são muito lentas. O NO pode ser reduzido sob certas condições por radicais CH e NH, os quais podem estar presentes relativamente em grandes concentrações nos sistemas com excesso de combustível (*rich-fuel*).

O grau de conversão do nitrogênio do combustível é quase independente da origem da molécula de combustível, mas é fortemente dependente do local da combustão e do nitrogênio do combustível nos compostos reagentes. Diferentemente do enxofre na molécula do combustível o nitrogênio é muito mais fortemente ligado na molécula e a maior parte em anéis aromáticos segundo Levy A. (1972). E isto sem levar em consideração todos os compostos nitrogênio-combustível existem somente ligações carbono-nitrogênio e nitrogênio-hidrogênio e não como o enxofre que pode fazer parte da cadeia (C—S —C).

Desta forma não é surpresa que nos principais intermediários da oxidação de compostos de nitrogênio no combustível são HCN, e CN e radicais aminas sendo formadores de estruturas de amônia isto é NH₂, NH e N.

Uma grande quantidade de radicais, existem em equilíbrio



A qual estabelece um equilíbrio entre todos os compostos NH



Consequentemente as reações 2.17 e 2.18 podem ser escritas como uma reação geral:



Desta forma nota-se que existe uma grande similaridade entre as reações do NOx imediato e as do NOx do combustível.

Visto que sem dúvidas na combustão de compostos nitrogênio-combustível em equilíbrio existirá então a conversão de todos os intermediários relevantes para NO e somente as reações com NH₂ permanecem.

Nos sistemas com excesso de combustível (*fuel-rich*) existem evidências (Glassman, 1987), que as reações intermediárias do nitrogênio-combustível não reagem somente com as espécies na maneira representada, mas também de maneira competitiva com o NO (ou outro nitrogênio intermediário), para formar N₂. Esta segunda etapa, é o motivo pelo qual existe rendimento pequeno do NO em sistema com excesso de combustível. A fração de nitrogênio-combustível convertido para NO nos sistemas com excesso de combustível pode ser até uma ordem de magnitude menor que aquela para sistemas pobre em combustível (*fuel-lean*), ou em sistemas quase estequiométricos. Pode-se perceber entretanto que mesmo sistemas com excesso de combustível a concentração de NO exausto é substancialmente maior do que o valor de equilíbrio para a temperatura de combustão.

Haynes et al.(1975) mostrou que quando pequenas quantidades de piridina são adicionadas para uma pré mistura rica ($\phi = 1,68$; e $T = 2030\text{K}$), a chama da combustão da mistura etileno/ar, a quantidade de NO aumenta com pequeno decaimento de NO nos gases pós chama. Contudo quando grandes quantidades de piridina são adicionadas significante decaimento de NO é observado depois da zona de reação. Aumentando-se a adição de piridina resulta em altas concentrações de NO deixando a zona de reação, mas esta concentração cai significativamente nos gases da região pós a para valores característicos de chama, mas bem acima do valor de equilíbrio calculado.

Resultados experimentais atuais são mostrados na figura 2.2 para as seguintes situações de adição de piridina:

curva A → sem adição de piridina,

curvas B e C → 0,1% a 0,5% N por peso de combustível,

curva D → adição de NO a mistura ar/combustível

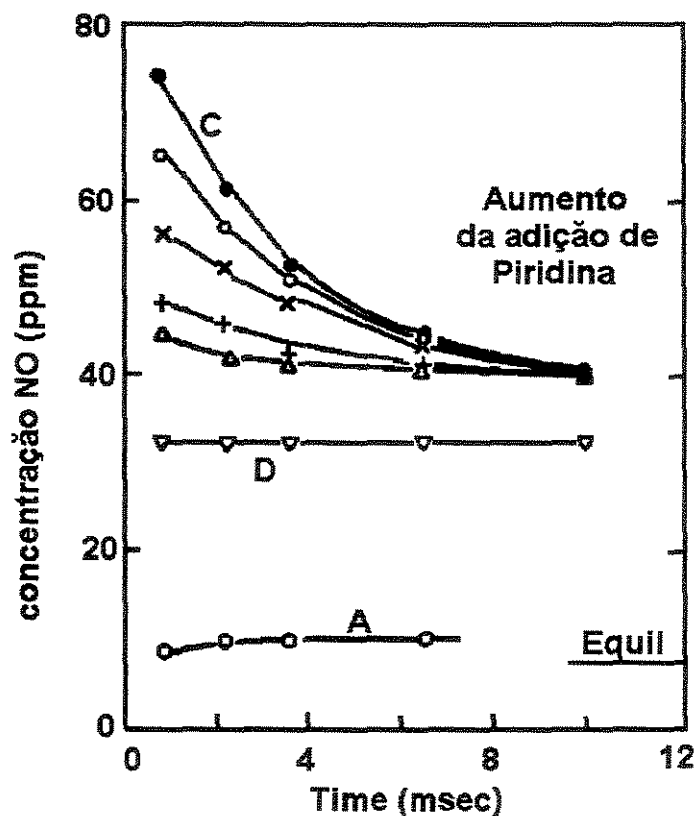


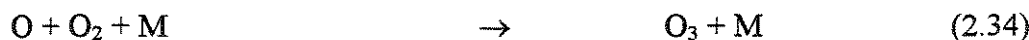
Figura 2.3: Efeito da concentração deixando a zona de reação de uma chama da combustão da mistura de ar/etileno ($\phi = 1,68$ $T = 2030\text{ K}$ (Glassman, 1987)

Em sistemas com excesso de combustível a reação de conversão nitrogênio-combustível intermediários deve sem dúvida ser considerada, principalmente devido oxidação normal das espécies O_2 , O e OH que estão presentes em concentrações muito pequenas, principalmente perto da zona final de reação. Haynes et al.(1975) mostrou que CN pode ser oxidado pelo CO_2 desde que a reação abaixo seja exotérmica (20kcal/mol) e estimada como razoavelmente rápida



As emissões de NO_x para a atmosfera ainda participarão de reações fotoquímicas com a formação de poluentes secundários.

Está bem estabelecido segundo Glassman (1987), em testes de laboratório que se numa câmara com ar atmosférico, contendo NO_x e traços de NO_2 e irradiar este ar com luz ultra violeta, as seguintes reações ocorrem:



O efeito geral da radiação num sistema inorgânico é estabelecer o seguinte equilíbrio dinâmico:



Contudo se hidrocarbonetos, particularmente olefinas ou alquilbenzeno forem introduzidos na câmara o equilíbrio representado pela equação (2.7) sofre uma perturbação e ocorre o seguinte:

1. Os hidrocarbonetos são oxidados e desaparecem
2. Produtos de reação tais como aldeídos, nitratos, PAN etc são formados

3. NO é convertido a NO₂ quando todo o NO é consumido, ozônio começa aparecer. Por outro lado, PAN etc outros aldeídos são formados desde o início

2.4.2 Material particulado atmosférico

Por material particulado refere-se toda substância, com exceção da água pura, que existe como sólido ou líquido na atmosfera sob condições normais com tamanhos macroscópicos ou submacroscópicos, porém maiores que as dimensões moleculares (cerca de 2 Å) (Seinfeld, 1986). Entre os constituintes atmosféricos, o material particulado é único em complexidade. Material particulado transportado pelo ar é resultado não só de emissões diretas de partículas, mas também de emissões de certos gases que tanto condensam como partículas diretamente quanto após transformação química. Uma descrição completa das partículas atmosféricas requer especificação não somente de sua concentração como também seu tamanho, composição química, fase (isto é sólido ou líquido) e morfologia.

Existem várias maneiras de expressar o tamanho das partículas, mas geralmente expresso em diâmetro efetivo ou equivalente. Partículas não esféricas são frequentemente caracterizadas em termos de esferas equivalentes, isto é, com base em volumes e massas iguais ou velocidade de deposição.

Partículas menores que 2,5µm de diâmetro são referidas geralmente como “finas” e as maiores deste diâmetro de “grossa” (*coarse*). Aerossóis atmosféricos consistem de partículas na faixa de poucas dezenas de Ângstrons a muitas centenas de micrômetros. As fontes do aerossóis podem ser classificadas como primárias e secundárias. Aerossóis primários são aqueles emitidos na forma particulada diretamente das fontes, tais como poeira transportada pelo ar em consequência de ventos ou fumaça emitida das chaminés. Aerossóis secundários refere-se a partículas produzidas na atmosfera, por exemplo, reações químicas na fase gasosa que geram espécies condensáveis. Embora as fontes primárias produzam partículas de todos os tamanhos, fontes secundárias produzem principalmente partículas com tamanho de sub-micron.

Uma vez na atmosfera, o tamanho, quantidade e composição química dos aerossóis são transformados por muitos processos químicos e físicos até finalmente serem removidos por processos naturais. Alguns destes processos que afetam o mecanismo de

remoção dos aerossóis atmosféricos são mais efetivos num tipo de tamanho de partícula do que em outro. Apesar dos mecanismos específicos que afetam os processos físicos e químicos dos particulados, o tempo de residência comum das partículas na atmosfera mais baixa é da ordem de 2 dias a uma semana. Muito próximo ao solo o principal mecanismo de remoção de partículas é a deposição e impactação na superfície, enquanto que para altitudes abaixo de 100 metros a deposição úmida é o mecanismo predominante de remoção.

As formas de partículas finas e grossas geralmente originam-se e são transformadas separadamente e são removidas por diferentes mecanismos, exigindo diferentes técnicas de controle.

As fontes naturais significativas de particulados incluem solo, erosão de rocha, ação vulcânica, spray marinho, queima de biomassa (florestas) e reações entre emissões gasosas naturais. A tabela abaixo mostra a faixa de emissões de partículas estimadas menores que $20\mu\text{m}$ de diâmetro geralmente de fontes naturais numa base global

Tabela 2.9: Estimativa global de partículas de origem natural menores do que $20\mu\text{m}$ de diâmetro emitido ou formado na atmosfera (Seinfeld, 1986).

Fonte	Estimativa das emissões (Tg/Ano)
Erosão de solo e rocha	50 -250
Queima de Biomassa	1 - 50
Sal Marinho	300
Erosão vulcânica	25 - 150
Partículas formadas de emissões gasosas de H_2S , NH_3 , NO_x e HC	345 - 1100
Total de partículas	721 - 1850

As emissões de particulados atribuídas a atividade humana são principalmente de quatro tipos:

1. Queima de combustíveis fósseis e processos industriais
2. Emissões fugitivas de particulados de processos industriais

3. Fontes fugitivas não industriais (suspensão de pó nas vias pavimentadas ou não, áreas de cultivo etc)
4. Fontes móveis (automóveis etc)

Os particulados de carbono na atmosfera são constituídos na maior parte por dois componentes:

- Grafite ou carbono (as vezes referido como carbono elementar ou livre)
- Material orgânico

O último pode diretamente ser emitido das fontes ou ser produzido das reações atmosféricas que envolvem precursores orgânicos gasosos. O carvão (*black carbon*), pode ser produzido somente nos processos de combustão e portanto é somente primário. Fuligem pode ser definida como material carbônico total ou seja a soma do carbono grafitico e orgânico primário (Chang and Novakov, 1983). Acredita-se que as partículas de carbono grafitico sejam as espécies de aerossóis que absorvem luz mais abundantes na atmosfera.

A maior razão para o estudo de material orgânico particulado é a possibilidade de que estes compostos possam a longo prazo serem prejudiciais a saúde (Leoy, P. J. e Daisey, J. M. 1987). Especificamente certas frações de material orgânico particulado e especialmente aqueles contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH *polycyclic aromatic hydrocarbon*), mostraram-se ser carcinogênicos em animais e mutagênico na atividade biológica *in vitro*). Compostos orgânicos de peso molecular relativamente baixo e alta pressão de vapor estão distribuídos entre as fases vapor e particulados na atmosfera. Está mostrado que compostos PAH emitidos como vapor das chaminés das plantas de geração de energia elétrica condensam na superfície do material particulado assim que se resfria.

Material orgânico particulado é uma mistura complexa com muitas classes de compostos: alcanos, alcenos, compostos aromáticos e aromáticos policíclicos são primários na natureza. Os alcanos encontrados nos materiais particulados estão entre C_{17} ao C_{36} . Hidrocarbonetos oxidados, tais como ácidos, aldeídos, cetonas, quinonas, fenóis e ésteres podem ser emitidos diretamente pelas fontes de combustão ou podem ser produzidos por reações de oxidação na atmosfera. Compostos orgânicos com derivação de nitrogênio tem sido identificado no material particulado urbano. N-Nitrosoaminas ($(CH_3)_2NNO$), são

carcinogênicos potentes. Finalmente compostos heterocíclicos de enxofre que foram recentemente identificados presentes nos compostos orgânicos particulados.

Emissões de Material Particulado

As emissões de material particulado são relatadas às vezes como partículas totais em suspensão (*total suspended particulate TSP*). A parcela do material particulado inalável de diâmetro menor que 10 micron (PM-10) foi reclassificada como um dos principais poluentes do ar, que são ou possam ser prejudiciais a população (os outros são: NO₂, SO₂, chumbo, CO, e O₃). A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (U.S.E.P.A., 1993a), chama este grupo dos principais poluentes do ar de *criteria pollutants*. Além dos poluentes acima citados inclui-se sem duvida o material particulado. Além destes poluentes foram incluídas as emissões de fontes pontuais de alguns poluentes não incluídos nesta classificação (por exemplo, N₂ O, COV e poluentes perigosos do ar)

As emissões do CO₂ estão sendo consideradas também por causa de sua participação possível na mudança climática global e no interesse correspondente em incluir este gás em inventários da emissão. A maioria do carbono em combustíveis fósseis, incluindo o óleo combustível, é emitido como o CO₂ durante a combustão. As quantidades menores de carbono são emitidas como o CO e depois oxidada a CO₂, ou como o carbono na cinza. As emissões de material particulado resultantes da combustão do óleo combustível em condições normais de não formação dos particulados dependem primeiramente do tipo do óleo queimado. Combustão de óleos destilados leves resulta numa significativa redução da formação de material particulado, do que a combustão de óleos residuais mais pesados.

Dentre os óleos residuais, os com menor viscosidade, geralmente produzem menos material particulado do que a queima dos mais densos. Geralmente o material particulado emitido depende da combustão completa bem como das cinzas contidas no combustível. O material particulado emitido pelo óleo destilado queimado em caldeiras é constituído principalmente de partículas de carbono, resultante da combustão incompleta do óleo e não tem correlação com a quantidade de cinzas e enxofre contidas no combustível. Isto porque óleos destilados, com baixo teor de enxofre tem essencialmente menor viscosidade e

quantidades reduzidas de asfaltenos e cinzas. Consequentemente óleos com menos enxofre atomizam melhor e queimam mais facilmente.

O nível de emissões de material particulado da combustão de óleos mais viscosos (residuais), contudo, é relacionada ao índice de enxofre contido no óleo. Isto se aplica sem levar em consideração se o óleo combustível é refinado de petróleo cru originalmente com baixo teor de enxofre ou se é dessulfurado pelos processos da refinaria. Carga da caldeira também pode afetar a emissão de particulados em unidades queimando óleo com viscosidade elevada.

2.4.3 Emissões de compostos orgânicos voláteis da combustão do Óleo Combustível

A qualidade do ar transformou-se num assunto de grande interesse em quase todos países no mundo e muitos estão intervindo e tentando desenvolver estratégias visando melhorar a qualidade urbana do ar. O rápido desenvolvimento dos países da América Latina e Ásia estão enfrentando atualmente os problemas principais que relacionado ao crescimento da indústria, freqüentemente dentro as áreas urbanas, e da frota automotiva (Gee, I. I., Sollars, C. J., 1998).

Os compostos orgânicos voláteis (COV), são um importante grupo de poluentes do ar para estudo visto que causam dois dos mais sérios problemas de qualidade do ar. Primeiramente ficou demonstrado serem ativos na formação do *smog fotoquímico* e na formação de ozônio no nível do solo (U.S.EP.A. 1997)

Smog fotoquímico é o maior problema em muitas cidades da Ásia e América Latina como Santiago e Cidade do México.

Em segundo lugar muito dos COV encontrados no ar urbano contém vários compostos carcinogênicos (1,3 butadieno, benzeno, formaldeído e acetaldeído). O OECD-US (*Organisation for Economic Co-Operation and Development*), classificou conforme o risco de provocar câncer. Dois destes (1,3 butadieno e benzeno), contribuem com 68% do risco de câncer todos os poluentes relacionados de veículos, enquanto como comparação material particulado responde somente por 28% (USEPA 1995).

Os compostos orgânicos totais (COT) incluem COV que permanecem em um estado gasoso no ar ambiente, em compostos orgânicos semi-voláteis, e em compostos orgânicos condensáveis. De acordo com a definição do “*federal register*” (57 FR 3945 - U.S.E.P.A 1993a), VOC foi definido como todo o composto orgânico excluindo o CO, o CO₂, ácido carbônico, carbonetos ou carbonatos metálicos, e carbonato de amônia que participam em reações atmosféricas fotoquímicas.

Os seguintes compostos adicionais foram considerados ser de “reatividade fotoquímica insignificante” e são também isentos da definição de VOC: metano, etano e a maioria dos compostos clorados e fluorados (geralmente referidos como CFCs). Embora estes compostos sejam considerados “isentos” da maioria dos programas de controle do ozônio devido a suas baixas taxas de reatividade fotoquímicas, são do interesse ao desenvolver os inventários completos da emissão que são necessários para o projeto de estratégias eficazes do controle do ozônio. O termo COT refere-se a todos os compostos orgânicos: COV mais os “compostos isentos”, incluindo o metano e etano, compostos tóxicos, aldeídos, percloroetileno, semi-voláteis, e condensáveis. As emissões de COV são caracterizadas primeiramente pelo critério da classe do poluente não queimado de hidrocarbonetos da fase do vapor. As emissões de hidrocarbonetos não queimados podem incluir essencialmente todos os compostos orgânicos da fase do vapor emitidos de uma fonte da combustão. Estes são principalmente emissões de alifáticos, compostos aromáticos de baixo peso molecular que existem na fase do vapor na temperatura do gás de exaustão.

Estas emissões incluem todos os alcanos, alcenos, aldeídos, ácidos carboxílicos, e benzenos substituídos (por exemplo, tolueno, xileno, etil-benzenol, etc.). As emissões orgânicas restantes são compostas pela maior parte dos compostos emitidos das fontes da combustão em uma fase condensada. Estes compostos podem quase exclusivamente ser classificados em um grupo conhecido como matéria orgânica policíclica (POM do inglês: polycyclic organic matter), e um subconjunto dos compostos chamado hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PNA ou PAH do inglês: polynuclear aromatic hydrocarbons).

A informação disponível na literatura em compostos de POM pertence geralmente a estes grupos do PAH. Por causa do domínio da informação do PAH (ao contrário de outras categorias de POM) na literatura, muitas fontes da referência usaram imprecisamente os termos POM e PAH indistintamente. Alguns comentários estão em ordem a respeito de uma subclasse extremamente tóxica de PNA - as bifenilas policloradas e polibromadas

(PCB e PBB do inglês: polychlorinated and polybrominated biphenyls). Uma avaliação teórica da formação do PCB em fontes da combustão concluiu que, embora a formação do PCB fosse termodinamicamente possível para a combustão dos combustíveis que contêm algum cloro (por exemplo, alguns carvões e óleo residual), é improvável devido às concentrações baixas do cloro e aos tempos de residência pequenos condições que favorecem PCBs.

Nos Estados Unidos, Europa e outros países como o Brasil, conversores catalíticos foram ou estão sendo adotados para ajudar no controle das emissões de COV de veículos. Estes conversores também requerem o uso de combustíveis sem chumbo primeiramente para não haver o problema de envenenamento do catalisador e em segundo lugar reduzem as concentrações de partículas suspensas de chumbo em áreas urbanas,. Estes dispositivos reduzem muito as emissões de COV dos gases de exaustão do escapamento uma vez que os motores estão quentes e indubitavelmente ajudam em melhorar a qualidade do ar em áreas urbanas com sérios problemas de tráfego.

Contudo em muitos países da América Latina e Ásia é comum estes dispositivos terem ainda um custo elevado. Isto aumenta a preocupação que a eliminação do chumbo dos combustíveis conduzirá em aumentos das emissões de COV. Combustíveis sem chumbo tendem a conter mais constituintes aromáticos os quais elevam as emissões de exaustão de COV se os veículos não forem equipados com os conversores catalíticos (Westerholm et al., 1988, Koehl et al., 1991, Kaiser et al., 1992, Hockman 1992, Perry and Gee., 1995).

Aumentos de COV nas áreas urbanas destes países podem ter sérias implicações na saúde humana e ambiental. Porém a adição de combustíveis oxigenados (com oxigênio ligado a molécula do combustível: metanol e etanol), ou os derivados deles MTBE (Metil terci butil éter), e o ETBE (Etil terci butil éter) diminuem as emissões de CO e COV, porém aumentam as emissões de aldeídos os quais são os compostos irritantes presentes no smog (Heinsohn, R. J., Kabel, R. L. 1999)

Diferenças climáticas, geográficas, atividade industrial, idade da frota de veículos e combustíveis utilizados afetam fortemente a natureza da poluição de ar nas diferentes cidades. O combustível sem chumbo utilizado na Cidade do México contém MTBE, isto resultou num drástico aumento do nível de ozônio na troposfera e também no número de

dias por mês quando os padrões do ozônio foram ultrapassados. Em alguns meses padrões foram ultrapassados por mais de 25 dias (Bravo et al, 1989).

No Brasil, para controlar os poluentes veiculares, a CETESB desenvolveu as bases técnicas para implantar, na década de 80, o PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, definindo os limites máximos de emissão para todos os veículos novos, leves e pesados, nacionais e importados. Iniciado em 1989, o PROCONVE atingiu a sua última etapa em 1998, atingindo a redução média de 90% na emissão de poluentes dos veículos leves novos de 1998, em relação ao início do programa (CETESBa).

Um complemento importante para o sucesso do PROCONVE foi a especificação dos combustíveis, uma vez que os novos motores foram desenvolvidos para utilizarem combustíveis "limpos", obtidos a partir da adição de 22% de álcool à gasolina, substituindo o chumbo tetraetila e o MTBE.

O Brasil foi o primeiro país a utilizar a mistura que, de imediato, provocou a redução da ordem de 50% na emissão de monóxido de carbono. Ao viabilizar essa mistura, o Brasil conseguiu atingir o mesmo nível tecnológico dos EUA, Europa e Japão, no controle da poluição veicular, porém em metade do prazo.

2.4.4 Emissões de SO₂

As emissões de óxido de enxofre são geradas da oxidação do enxofre contido no combustível durante sua combustão. As emissões de SO_x de sistemas convencionais de combustão são predominantemente na forma de SO₂. Emissões de SO_x são quase inteiramente dependentes do enxofre contido no combustível. Na média mais de 95% do enxofre do combustível é convertido para SO₂ e cerca de 1 a 5% são oxidadas para SO₃ e cerca de 1 a 3% é emitido como partículas de sulfato (U.S.E.P.A., 1993a). O SO₃ reage imediatamente com o vapor de água (tanto no ar quanto na chaminé), para formar uma névoa de ácido sulfúrico.

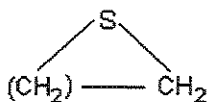
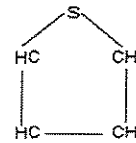
De acordo com Glassman (1.987), o enxofre elementar é encontrado em todas as chamas de compostos que contém o enxofre. Geralmente esse enxofre aparece no estado

atômico ou dímero (S_2). Quando o enxofre puro é pulverizado a baixas temperaturas as moléculas de vapor são naturalmente polimerizadas e tem a forma S_8 . A fase vapor estudada da oxidação do enxofre puro numa temperatura aproximada de $100^{\circ}C$ tem mostrado características de reação em cadeia.

É muito mais do que provável que quando o enxofre contido no óleo cru ou carvão (outros além de pirita), seja organicamente ligado em uma das três formas: $R'-SH$, $R'-S-R'$ e $R'-S-S-R'$.

Todos os produtos do petróleo contém compostos organo-sulfurado que estão presentes como sulfito, dissulfito ou compostos cíclicos tais como tiofeno e similares como mostrado na tabela 2.10.

Tabela 2.10: Compostos do combustível que contém enxofre (Willians, 1.990)

Tipo	Fórmula
Mercaptanas	
Alifáticos	$R-S-H$
Aromáticos	$R-S-H$
Naftalênicos	$R-S-H$
SULFITOS	
Alifáticos	$R-S-R$
Aromáticos	$R-S-R$
Cíclicos	
DISSULFITOS	
Alifáticos	$R-S-S-R$
Aromáticos	$R-S-S-R$
Tiofeno e Similares	
Polissulfitos	$R-S_n-S-R$

A natureza dos compostos e sua concentração dependem da origem do óleo cru, mas altas concentrações são encontradas em óleos residuais e é somente estes combustíveis que apresentam algum problema do ponto de vista ambiental. Nos óleos combustíveis comumente utilizados o enxofre contido geralmente está na faixa de 0,1% no querosene até cerca de 3,0% em peso nos óleos pesados.

Na combustão os compostos sulfurados são termicamente instáveis (ligações S-S ou S-C são facilmente quebradas), e são rapidamente convertidas a SO_2 em condições de oxidação na zona de chama. O dióxido de enxofre produzido é indesejável devido a várias razões mas uma das principais são os produtos derivados (aerossóis de SO_3 , H_2SO_4 e chuva ácida), que são poluentes do ar e podem causar danos a saúde.

Numa análise geral os compostos de enxofre apresentam dois problemas. Não somente os produtos de combustão contribuem para poluição atmosférica e danos a saúde, mas na natureza estes produtos são muito corrosivos e causam sérios danos em turbinas a gás e unidades geradoras de eletricidade.

De acordo com Williamson (1.973), o óxido de enxofre exausto na combustão não está em equilíbrio químico e disperso nas plumas na atmosfera existe uma continua oxidação de SO_2 para SO_3 . O SO_3 é higroscópico e estimulado pela condensação da água forma gotículas de ácido sulfúrico. A pluma densa e levemente azulada é vista freqüentemente nos gases exaustos das chaminés de fontes, cujos efluentes estão quase saturados. O tom azulado é devido a dispersão da luz de muitas pequenas gotículas formadas sobre o núcleo condensado de SO_3 bem como do núcleo de particulados.

A maioria do SO_2 gasoso remanescente pode então ser oxidado enquanto se difunde para as gotículas e é dissolvido. O agente oxidante é o oxigênio molecular o qual também está dissolvido na gotícula. A reação se processa de acordo com a seguinte equação geral:



Poluição e corrosão por enxofre eram problemas durante muito tempo antes dos óxidos de nitrogênio serem conhecidos por afetar a atmosfera. Contudo a disponibilidade mundial de combustíveis com baixo teor de enxofre diminuíram a preocupação com respeito ao enxofre. Agora que a disponibilidade de óleo combustível com baixo teor de enxofre é de certa forma restrita, as atenções começam a se voltar para a utilização do

carvão e aqueles óleos cru com apreciáveis níveis de enxofre. O custo de remoção de enxofre dos óleos residuais pelas técnica de hidrodessulfuração catalítica permanecem altos e o óleo residual dessulfurado com a tendência a tornar-se pastoso a baixas temperaturas.

Existem algumas diferenças muito básicas entre o problema do enxofre e aqueles atribuídos pela formação do óxido de nitrogênio. As duas fontes possíveis de nitrogênio num processo de combustão é o atmosférico e o ligado a molécula do combustível. O enxofre só pode estar presente na forma elementar, organicamente ligado ou como uma espécie em vários compostos inorgânicos. Uma vez no processo de combustão o enxofre é muito reativo com as espécies oxidantes, similar ao nitrogênio do combustível, muito rápido em comparação com outras reações com liberação de energia

Embora o problema apresentado pelo óxido de enxofre no processo de combustão, ter sido bem anterior a preocupação com o smog fotoquímico e a função dos óxidos de nitrogênio em criar esse smog muito pouco é entendido sobre o mecanismo de oxidação do enxofre. Realmente a quantidade de trabalhos recentes em oxidação do enxofre tem sido mínima.

As reações enxofre-combustível e nitrogênio-combustível de acordo com Levy, A (1982), estão estreitamente ligadas quanto a oxidação do combustível e que ambos radicais contendo enxofre e radicais contendo nitrogênio competem pela disponibilidade dos radicais H, O, OH com os hidrocarbonetos. E devido a essa ligação muito próxima da química do nitrogênio e o enxofre e o conjunto de radicais H, O, OH na chama é esperado as interações entre enxofre-combustível e nitrogênio-combustível.

A importância da umidade relativa alta como condição considerável para oxidação do SO₂ na pluma é ressaltada pelo resultado do estudo por helicóptero da pluma de uma planta de geração de energia elétrica utilizando carvão pulverizado. Os gases exaustos tinham concentração do SO₂ em torno de 2000 ppm. A umidade relativa abaixo de 70%, oxidou o SO₂ numa distância de 15km da fonte emissora em torno de 1-3%, correspondente a porcentagem original de SO₃ ou H₂SO₄ nos gases de exaustão não diluídos. Dessa forma uma pequena oxidação ocorreu. Mas para umidade relativas altas a oxidação foi rápida. Cerca de 1,5 km da chaminé na direção vento mais de 20% foi oxidado e a 13 km mais de 30%. O total oxidado mais elevado observado durante o estudo ocorreu quando houve uma ligeira névoa no ar ambiente; neste evento cerca de 55% do SO₂ foi oxidado na distância de

15km da chaminé num tempo aproximado de 108 minutos após a emissão do efluente. É notável que a maioria dos casos graves de smog com enxofre em Denora e Londres também ocorreram em condições com umidade, com nevoeiro (fog) denso no nível do solo.

Menos oxidação pode ser esperado sob mesmas condições na pluma proveniente da queima do óleo combustível na câmara de combustão, porque a cinza resultante nos gases exaustos é reduzida por um fator de 10 ou mais da cinza emitida da queima não controlada de carvão (assumindo a mesma quantidade de energia produzida). Infelizmente, devido aos numerosos constituintes dentro da cinza na pluma e a grande variação das condições meteorológicas de dispersão muito pouco tem sido estabelecido quantitativamente a respeito das transformações dos vários gases, líquidos e sólidos constituintes do efluente.

2.5 Combustíveis fósseis utilizados

2.5.1 Óleo combustível

Os óleos combustíveis são produzidos do óleo cru (petróleo) e usados como combustíveis na indústria da geração de energia elétrica. O termo “óleo combustível” cobre uma escala larga de produtos de petróleo, de uma fração leve do petróleo similar ao gasóleo ou querosene a um resíduo pesado separado após destilar os gases dissolvidos, a gasolina, o gasóleo e outras frações mais de hidrocarbonetos mais leves (U.S.E.P.A, 1994).

Comparado ao carvão, os óleos combustíveis são relativamente fáceis de queimar-se. O pré-aquecimento não é requerido para os óleos mais leves e a maioria de óleos mais pesados são também relativamente simples de se manusear. O índice de cinza é mínimo comparado ao carvão, e a quantidade de material particulado (PM) nos gases de exaustão também é pequena. Por causa do custo relativamente baixo do óleo do residual do N^o. 6 comparado com o dos óleos mais leves, é o combustível mais comum queimado na indústria. Nos Estados Unidos não é muito comum o uso de óleos de destilados na combustão por causa do custo mais elevado e por isso são limitados geralmente às operações de partida (*start up*), às unidades de pico de operação ou às aplicações onde a emissão material particulado baixa e emissões é requerida.

No Brasil a utilização de óleo combustível está basicamente resumida a geração de energia térmica necessária para os diversos processos industriais, representando aproximadamente 14% da matriz energética nacional. Os óleos utilizados nos processos de combustão estão limitados as normas da Petrobras que dispõe alguns tipos para o mercado brasileiro.

A composição individual de óleo combustível varia dependendo da fonte do óleo cru e do nível das operações de refino. Geralmente, o índice de cinza varia de zero a 0,5%, e o índice do nitrogênio está tipicamente abaixo de 0,4 % em peso para as classes dos óleos menos viscosos e 0,4 a 1,0 para os de maior viscosidade.

A tabela 2.11 abaixo mostra as propriedades dos óleos combustíveis utilizados nos Estados Unidos. Nota-se a necessidade de uma temperatura relativamente alta para a atomização do óleo residual nº 6.

Tabela 2.11: Propriedades dos óleos combustíveis de acordo com a classificação (USEPA. 1993b)

Classe	Nº 1	Nº 2	Nº 4	Nº 5	Nº 6
Tipo	Destilado Querosene	Destilado	Residual Muito Leve	Residual Leve	Residual
Cor	Clara	Âmbar	Preto	Preto	Preto
Viscosidade centistokes (37,78°C)	1,6	2,68	15,0	50,0	360,0
Temperatura de Bombeamento (°C)	ambiente	ambiente	-9(min)	1,7 (min)	37,78 (100°F)
Temperatura de Atomização (°C)	ambiente	ambiente	11,34 (min)	54,44	93,33
Carbono*Residual (%)	traço	traço	2,5	5,0	12,0
Enxofre* (%)	0,1	0,4 – 0,7	0,4 – 1,5	2,0 max	2,8 máx
Nitrogênio* (%)	< 0,01	< 0,01	0,1 – 0,5	0,1 – 0,5	0,1 – 0,5
Hidrogênio(%)	13,2	12,7	11,9	11,7	10,5
Carbono* (%)	86,5	86,4	86,1	85,55	85,7
Sedimento e água*	Traço	Traço	0,5(máx)	1,0(máx)	2,0 (máx)
Cinzas* %	Traço	Traço	0,02	0,05	0,08

Os óleos residuais são produzidos do resíduo após a retirada das frações mais leves (isto é gasolina, querosene e óleos destilados), terem sido removidas do óleo cru que contém quantidades significativas de cinzas, nitrogênio e enxofre. Sendo mais viscosos e menos voláteis do que óleos destilados, os óleos residuais mais pesados devem ser aquecidos para facilitar a manipulação e a própria atomização.

No Brasil os óleos combustíveis (OC A1, OC A2 e OC B1, OC B2), fornecidos pela Petrobrás tem em média e 2,0% em volume de água e sedimentos e 2,5% (OCA) e 1% (OCB) em peso de enxofre.

2.5.2 Gás Natural

Gás natural é um combustível desejável para a geração de energia porque está praticamente livre de gases não combustíveis e da cinza residual. A combustão completa no ar dá-se com pouco excesso de ar e elimina a necessidade de sistemas de controle de material particulado (USEPA, 1994). Após a queima, mistura-se eficientemente com o ar.

Antes da distribuição, entretanto, a maioria dos inertes [dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio, compostos de enxofre e de frações do gás liquefeito de petróleo do líquido (GLP)], são removidos durante os processos de purificação. Em consequência, o gás natural fornecido para combustão tem geralmente mais de 90% de metano, com índices de nitrogênio variando de 0,4% a 0,6%. Embora a quantidade hidrogênio livre (molecular) do gás natural seja baixa, o índice total do hidrogênio é elevado. Por causa da elevada quantidade do hidrogênio do gás natural em comparação ao óleo ou ao carvão, mais vapor de água é formado a combustão. Por causa do calor latente da água, a eficiência da geração do vapor é diminuída. Esta diminuição na eficiência deve ser considerada no projeto da caldeira e ao avaliar do uso do gás natural em comparação com outros combustíveis.

a- Composição do Gás

A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem.

O gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, tal qual o petróleo, sendo considerável o número de reservatórios que contém gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado (Vandaveer, F. E 1965. b).

b- Composição do Gás Natural Bruto

Os processos naturais de formação dos gás natural são a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, a degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão elevadas ou da alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos.

A matéria orgânica fóssil é também chamada de querogêneo e pode ser de dois tipos: querogêneo seco, quando proveniente de matéria vegetal e querogêneo gorduroso, quando proveniente de algas e matéria animal.

No processo natural de formação do planeta ao longo dos milhões de anos a transformação da matéria orgânica vegetal, celulose e lignina, produziram o querogêneo seco que ao alcançar maiores profundidades na crosta terrestre sofreu um processo gradual de cozimento, transformando-se em linhito, carvão negro, antracito, xisto carbonífero e metano e dando origem às gigantescas reservas de carvão do planeta (CCBS, 2000).

A transformação da matéria orgânica animal ou querogêneo gorduroso não sofreu o processo de cozimento e deu origem ao petróleo. Nos últimos estágios de degradação do querogêneo gorduroso, o petróleo apresenta-se como condensado volátil associado a hidrocarbonetos gasosos com predominância do metano. Por esta razão é muito comum encontrar-se reservas de petróleo e gás natural associados.

Assim, o gás natural como encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o metano. O gás natural não associado é praticamente metano, enquanto o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados.

Além dos hidrocarbonetos fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), água (H_2O), ácido clorídrico (HCl), metanol e impurezas mecânicas. A presença e

proporção destes elementos dependem fundamentalmente da localização do reservatório, se em terra ou no mar, sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório, etc.

c- Composição do Gás Natural Comercial

Como pode ser observado na tabela 2.12 a composição comercial do gás natural é variada e depende da composição do gás natural bruto na origem, do mercado atendido, do uso final e do produto gás que se deseja.

Tabela 2.12: Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países
(Vandaveer., F. E., 1.965b)

Origem	Composição em Volume						
País/ Campo	Metano CH ₄	Etano C ₂ H ₄	Propano C ₃ H ₆	C ₄ e Maiores	CO ₂	H ₂	P.C.S. (MJ/Nm ³)
USA/Panh ⁽¹⁾	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	42,7
USA/Ashlaw ⁽¹⁾	5,0	24,0-	----	----	----	1,0	46,7
Canadá ⁽¹⁾	88,5	4,3	1,8	0,6	0,6	2,6	43,4
Rússia ⁽¹⁾	7,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	39,6
Austrália ⁽¹⁾	6,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	35,0
França ⁽¹⁾	9,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	36,8
Alemanha ⁽¹⁾	4,0	0,6	---	----	17,8	7,5	29,9
Holanda ⁽¹⁾	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	31,4
Pérsia ⁽¹⁾	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	52,3
Mar do Norte ⁽¹⁾	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	38,6
Argélia ⁽¹⁾	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	46,2
Venezuela ⁽¹⁾	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	47,7
Argentina ⁽¹⁾	95,0	4,0	----	----	----	1,0	40,7
Bolívia ⁽¹⁾	90,8	6,1	0,12	0,0	0,5	1,5	38,8
Chile ⁽¹⁾	90,0	6,6	2,1	0,8	----	----	45,2
Brasil							
Rio de Janeiro ⁽²⁾	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	40,22
Bahia ⁽²⁾	88,56	9,17	0,42	----	0,65	1,2	39,25
Alagoas ⁽²⁾	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	47,7
Rio G do Norte ⁽²⁾	83,48	11,0	0,41	----	1,95	3,16	38,54
Espírito Santo ⁽²⁾	84,80	8,9	3,0	0,8	0,3	1,58	45,4
Ceará ⁽²⁾	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	52,4

Apesar da variabilidade da composição, parâmetros fundamentais determinam a especificação comercial do gás natural tais como teores de enxofre total, gás sulfídrico, gás carbônico, gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico.

Na tabela 2.13 é mostrada as normas para a especificação do Gás Natural a ser comercializado no Brasil, de origem interna e externa, igualmente aplicáveis às fases de produção, de transporte e de distribuição desse produto, determinadas pela Agência Nacional do Petróleo – ANP na Portaria N.º 41, de 15 de Abril de 1998.

Tabela 2.13: Especificação para o Gás Natural comercializado no Brasil

Características ⁽¹⁾	Unidades	GRUPOS			Métodos de Ensaio
		B(baixo)	M(médio)	A(alto)	
P. C. S.	Kcal/m ³	8.000 a 9.000	8.800 a 10.200	10.000 a 12.500	ASTM D 3588
Densidade Relativa ao Ar		0,54 a 0,60	0,55 a 0,69	0,66 a 0,82	ASTM D 3588
Teor Máximo de (H ₂ S	mg/m ³	20	20	20	ASTM D 5504 ou ISO 6326-3
Teor Máximo de S H ₂ S e S mercaptídico)	mg/m ³	80	80	80	ASTM D 5504 ou ISO 6326-3
Teor Máximo de CO ₂ ⁽²⁾	%volume	4	4	4	ASTM D 1945 ou ISO 6974
Teor Máximo de O ₂	% volume	0,5	0,5	0,5	ASTM D 1945 ou ISO 6974
Ponto de Orvalho Máximo (1 atm) ⁽³⁾	°C	-45	-45	-45	ASTM D 5454

Fonte: Agência Nacional do Petróleo – ANP, Regulamento Técnico ANP N.º 001/98

Observações:

- (1) - Limites especificados são valores referidos a 20°C a 101,33 kPa (1atm), exceto onde indicado.
- (2) - Para as Regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 3,5.
- (3) - Para as Regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 6,0.
- (4) - Para as Regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de - 39.

Além de obedecer aos índices da Tabela 2.13, o produto não deve conter poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, glicóis, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos que interfiram com a operação dos sistemas de transporte e distribuição e à utilização. O gás natural pode ser transportado sem odorização, exceto quando requerido por normas de segurança, porém, é obrigatória a presença de odorante na distribuição.

A determinação das características do produto far-se-á mediante o emprego de normas da “*American Society for Testing and Materials*” (ASTM) e da “*International Organization for Standardization*” (ISO), segundo os Métodos de Ensaio listados à seguir: ASTM D 1945 – “*Normal Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography*”; ASTM D 3588 “*Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density (Specific Gravity) of Gaseous Fuels*”; ASTM D 5454 – “*Standard Test Method Water Vapor Content of Gaseous Fuels Using Electronic Moisture Analyzers*”; ASTM D 5504 – “*Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence*”; ISO 6326 – “*Natural Gas - Determination of Sulfur Compounds, Parts 1 to 5*”; ISO 6974 – “*Natural Gas - Determination of Hydrogen, Inert Gases and Hydrocarbons up to C8 - Gas Chromatography Method*”.

Para adquirir as características comerciais desejadas o gás natural bruto passa por tratamento em uma Unidade de Processamento de Gás Natural – UPGN, que efetua a retirada de impurezas e a separação dos hidrocarbonetos pesados. Sendo assim, o gás natural comercializado é composto basicamente por metano e as quantidades de etano e propano presentes são apenas suficientes para elevar o poder calorífico e alcançar o valor desejado, uma vez que o poder calorífico do Etano e do Propano é 1,8 e 2,6 vezes respectivamente superior ao do metano (Vandaveer, F. E 1965, b).

d- Características do Gás Natural

i- Densidade – o gás natural é o único gás combustível com exceção do Hidrogênio cuja densidade relativa é inferior à 1,0, sendo portanto mais leve que o ar (Vandaveer, F. E 1965, b);

ii- Ponto de Vaporização – é o ponto em que ocorre a mudança de fase do estado líquido para o estado gasoso em uma certa combinação de temperatura e pressão. À pressão atmosférica a vaporização do gás natural ocorre à temperatura de $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$;

iii- Limites de Inflamabilidade – os limites de inflamabilidade inferior e superior são, respectivamente, 5% e 15% do volume;

iiii- Liquefação do Gás – a liquefação consiste em processos termodinâmicos que promovem a mudança de estado dos gases para o estado líquido. Devido às características de alguns gases, o Metano entre eles, a mudança para o estado líquido não ocorre somente com a elevação da pressão, sendo necessário um resfriamento. Para tais gases, chamados criogênicos, a temperatura acima da qual não existe uma mudança distinta das fases líquido e vapor, a temperatura crítica, se encontra abaixo da temperatura ambiente.

A liquefação do gás natural permite estoca-lo e transporta-lo sob forma condensada em condições técnico-econômicas viáveis. Como pesa menos de 500 Kg/m^3 , não necessita de uma estrutura mais resistente do que se fosse para água. Se o gás fosse comprimido, a estrutura seria mais reforçada

e- Composição e Características Físicas do GNL

A composição do gás natural liqüefeito, igualmente à do gás natural comercial depende fundamentalmente do seu reservatório de origem. Antes da liquefação é necessário submeter o gás natural bruto a tratamentos que dependem das características originais do gás e normalmente consistem dos seguintes processos(Ringler,1965):

- desidratação total para evitar o risco de formação de hidratos ou a formação de gelo;
- dessulfurização, para evitar riscos de corrosão dos equipamentos;
- descarbonatação e eliminação dos C_5^+ , para evitar a formação de partículas abrasivas;
- separação eventual do mercúrio cuja condensação pode provocar danos nas canalizações de alumínio;
- retirada de hélio.

Dentre as características relevantes do Gás Natural Liquefeito, pode-se ressaltar:

- incolor;
- temperatura do líquido à pressão atmosférica é entre -165°C e -155°C , dependendo da composição;
- pressão operacional da planta entre poucos mbar até 75 bar;
- densidade relativa entre 0,43 a 0,48, conforme a composição;
- calor de vaporização latente de 120 Kcal/Kg.

O metano, principal componente do gás natural é também um gás de efeito estufa e sua liberação na atmosfera deve ser evitada (Cooper, C., Alley, F. C., 1994)>

f- Gás Natural No Mundo

Muitos indícios apontam que as reservas de gás natural existentes no mundo são em número bem maior que as de petróleo e carvão. Um destes é o fato do gás natural ser encontrado na presença de ambos os combustíveis citados, ou procedendo destes conforme sua origem. Outros fatores de ordem estratégica vêm impulsionando o consumo do gás natural no mundo:

- Reservas crescentes e equivalentes a cerca de 60% das reservas de petróleo
- Mais de 50 países produtores, criando um importante fluxo de comércio internacional
- A possibilidade de redução da dependência de fontes convencionais de energia, como o petróleo, o carvão, a hidreletricidade e a energia nuclear.

A diversificação das fontes de origem é uma característica especial do gás natural quando comparado a outros combustíveis fósseis convencionais; são mais distribuídas ao redor do mundo, como pode ser visto na Figura 2.4. Como comparação, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), pode-se citar que as reservas mundiais de petróleo estão concentradas no Oriente Médio atingindo cerca de 64% das reservas mundiais.

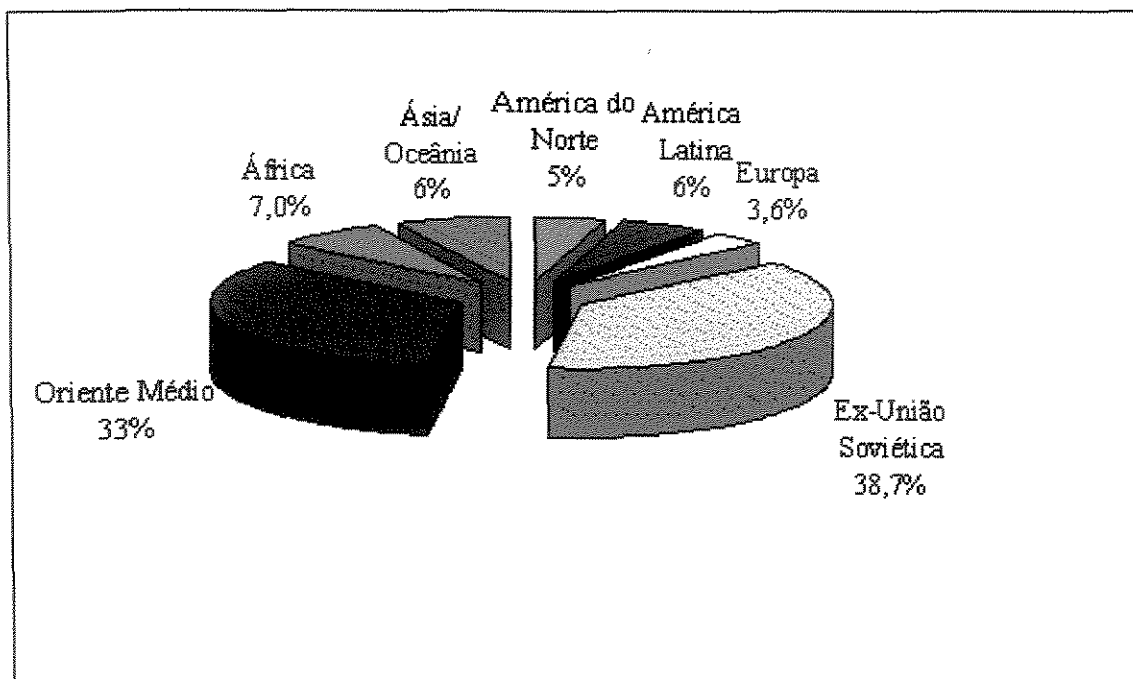


Figura 2.4: Distribuição das Reservas Mundiais de Gás Natural (Anuário Estatístico 1999 – ANP)

g- Gás Natural no Brasil

As primeiras descobertas de gás natural ocorreram na Bahia, em 1941. Sua utilização deu-se basicamente em pequenas indústrias locais e na central de geração térmica de Cotegipe. Somente em 1973, com o desenvolvimento do Pólo Petroquímico de Camaçari (Bahia) e a construção das unidades de fertilizantes em Sergipe, houve um maior aproveitamento do gás natural, basicamente na região Nordeste. No cenário energético nacional, o gás natural começou a despontar somente em 1985. As maiores reservas de gás natural encontram-se na bacia de Campos, no Amazonas (Urucu e Juruá), na Bahia e em Alagoas.

De acordo com a Petrobras, as reservas provadas nacionais são da ordem de 228,7 bilhões de metros cúbicos, nas quais se destacam os Estados do Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Amazonas.

A maior parte do gás existente no país (80%) está associado a jazidas de petróleo, limitando a extração do produto. Apesar disto pode-se observar na figura 2.4 a produção

nacional do gás natural associado com valor petroquímico é quase três vezes a do gás não associado

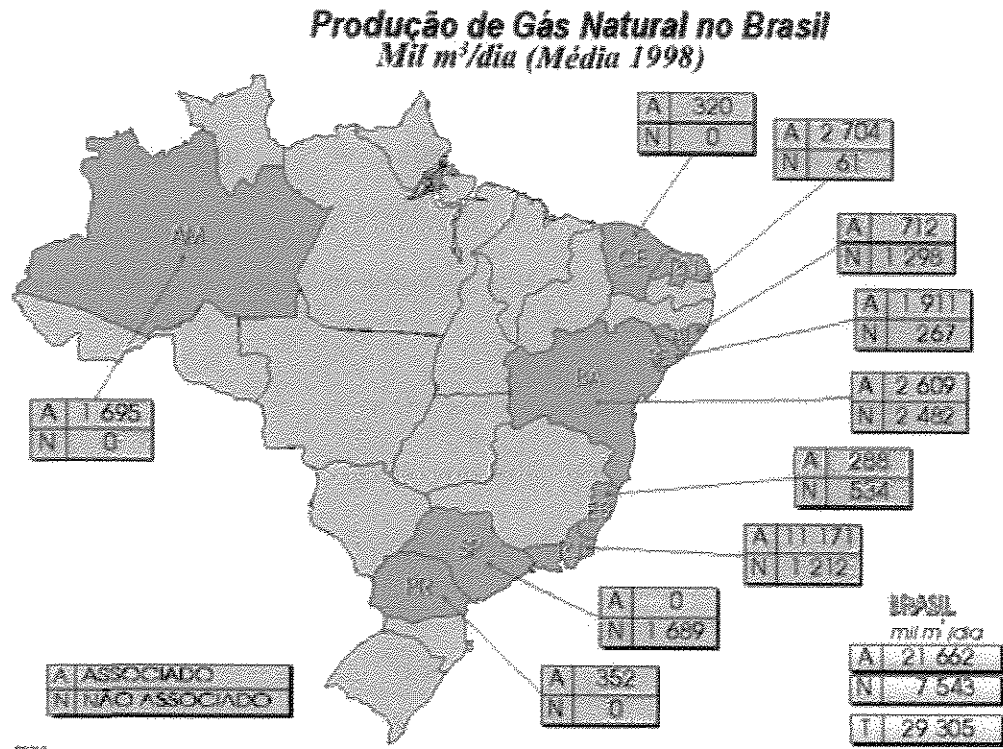


Figura 2.5: Produção nacional de Gás Natural (Petrobrás, 1.999)

2.6 Equipamentos utilizados na geração de energia pela combustão

2.6.1. Caldeiras

A quantidade e o tipo de combustível consumido, o projeto do equipamento da combustão, e aplicação da tecnologia do controle de emissão tem influência direta nas emissões da queima de óleo de equipamento da combustão (U.S.E.P.A., 1993a).

Duas configurações principais de caldeiras são descritas abaixo. As caldeiras são classificadas de acordo com o projeto e a orientação de superfícies de transferência de calor, de configuração do queimador, e de tamanho. Estes fatores podem influenciar diretamente as emissões, tanto quanto o potencial para o controle emissões

a - Caldeiras aquatubulares

São utilizadas numa variedade de aplicações de processos de vapor para fornecimento de calor para equipamentos industriais. Nos geradores de vapor tubo de água o calor originado pela combustão é transferido para água fluindo diretamente nos tubos os quais estão em linha com a parede da fornalha. A superfície dos tubos na fornalha primeiramente absorve calor pela radiação das chamas

Caldeiras industriais aquotubulares para fins didáticos estão divididas em (CETESB 1993):

1. caldeiras aquotubulares de tubos retos
2. caldeiras aquotubulares de tubos curvos
3. caldeiras aquotubulares de circulação positiva

Nos modernos projetos industriais são utilizados quase que exclusivamente caldeiras deste tipo dando prioridade à produção de grandes quantidades de vapor a elevadas pressões e temperaturas. A produção de vapor nesses tipos atinge até 750 toneladas vapor/hora com pressões que podem ultrapassar 200 kg/cm^2 .

O princípio de funcionamento baseia-se na diferença de densidade obtida pela diferença de temperatura existente entre o conjunto dos tubos geradores de vapor e os tubos economizadores (não vaporizantes)

As caldeiras aquatubulares de tubos curvos apresentam uma série de vantagens sobre a anterior de tubos retos:

- são de menores dimensões,
- menores temperaturas na câmara de combustão
- maior vaporização específica. Unidades médias alcançam 30 kg/m^2 /hora de vapor. Em caldeiras com tiragem forçada conseguem-se até 200 kg/m^2 /hora de vapor,
- maior vaporização específica de alta qualidade, por serem dotadas de paredes de água. A temperatura do refratário é bem menor,

- vaporização mais rápida,
- fácil limpeza interna dos tubos,
- inspeção em todos os componentes da caldeira

As caldeiras aquotubulares de circulação positiva apresentam basicamente as mesmas vantagens :

- ocupam espaços bem menores que as convencionais
- não apresentam problemas de circulação
- tem menor peso
- a circulação forçada evita formação de incrustações
- produzem vapor instantâneo
- não necessitam de tambores grandes

Como grande desvantagem apresentam o fato de serem extremamente sensíveis, necessitando de paradas freqüentes para manutenção. A bomba de recirculação também apresenta problemas nas pressões de trabalho elevadas. A circulação de água entre as regiões quente e fria representa um ponto de fundamental importância no projeto pois se houver deficiência poderá ocorrer ruptura de tubos em virtude do superaquecimento.

b - Caldeiras flamotubular ou tubo de fogo

As caldeiras tubo de fogo ou tubos de fumaça, são aquelas em que os gases provenientes da combustão circulam no interior dos tubos e a água circula externamente enquanto evapora. Caldeiras flamotubularres são utilizadas primeiramente para sistemas de aquecimento, processos industriais de geração de vapor e em pequenas turbinas para geração de energia. Em altas pressões e quando sujeitas a grande variação na demanda de vapor, estas caldeiras são mais susceptíveis a falhas do que as aquatubulares. Isto porque o vapor em alta pressão nestas unidades é contido pelas paredes da caldeira enquanto as aquatubulares com múltiplos tubos de menor diâmetro e o vapor passando internamente, possuem maior resistência. Como consequência as caldeiras tubos de fogo são tipicamente

menores, com capacidade de calor limitadas menores do que 15MW e pressão de vapor limitada a 150kPa (300psig), ainda que a pressões finais de 76kPa (150psia), sejam bastante comuns (U.S.EP.A., 1993a).

Como características positivas deste tipo de caldeira pode-se citar (Cetesb 1993):

- face ao grande volume de água que comportam, atendem também as variações de cargas, ou seja aos aumentos instantâneos de vapor,
- construção fácil e de custos relativamente baixos,
- são bastante robustas
- não exigem tratamento de água muito apurado
- exigem pouca alvenaria

E as desvantagens destas caldeiras:

- dificuldades para instalação de superaquecedor, economizador e pré-aquecedor de ar;
- partida lenta devido ao grande volume de água;
- pressão limitada: até 15 atmosferas. Isto se deve ao fato de que a espessura da chapa dos vasos cilíndricos aumentar muito com o diâmetro;
- circulação deficiente de água;
- pequena vaporização (kg de vapor/hora).

2.6.2 Turbinas a gás

Turbinas a gás, chamadas também da “turbinas de combustão”, são usadas em um grande número de aplicações incluindo a geração de energia elétrica, a cogeração, a transmissão do gás natural nos gasodutos e várias aplicações em processos. As turbinas a gás estão disponíveis com as saídas de potência que variam de 300 HP até acima de 268.000 HP. Nos Estados Unidos os principais combustíveis usados em turbinas a gás são gás natural e o óleo combustível destilado N° 2 (não é óleo diesel). No Brasil inicialmente foi utilizado o óleo diesel sendo substituído pelo gás natural.

a- Descrição do processo

Às turbinas a gás são compostas essencialmente de três componentes principais: compressor, combustor, e turbina da potência. Na seção do compressor o ar ambiente é puxado para dentro e comprimido até 30 vezes a pressão ambiente e dirigida para a seção do combustor onde combustível é introduzido, inflamado e queimado.

O processo da combustão em uma turbina a gás pode ser classificado como a combustão de chama de difusão ou a combustão em estágios com pré mistura e insuficiência de combustível (*lean-premix*). Na combustão de chama de difusão, a mistura do ar/combustível e a combustão ocorrem simultaneamente na zona primária da combustão. Isto gera regiões das misturas ar/combustível muito próximo a estequiométrica onde a temperatura é muita elevada. Para combustores com pré mistura e mistura pobre, combustível e o ar são continuamente misturados no estágio inicial tendo por resultado uma mistura ar/combustível não queimada, pobre e uniforme que vai a um estágio secundário onde a reação da combustão ocorre. Os fabricantes usam tipos de estágios ar/combustível diferentes incluindo estágio no combustível, no ar, ou ambos. As turbinas a gás que usam a combustão em estágios são referidas também como combustores *Dry Low NOx*.

A maioria das turbinas a gás fabricadas atualmente são turbinas de combustão em estágios com pré mistura e mistura pobre. A temperatura de chama no combustor pode atingir 2.000°C. Os gases quentes da combustão são então diluídos com o ar adicional frio da seção do compressor e dirigidos para a seção da turbina com temperaturas de até 1.285°C (U.S.E.P.A., 1993b). A energia dos gases quentes da exaustão, que expandem na seção da turbina, são recuperados na forma de rotação do eixo. Contudo mais de 50 % de energia do eixo são necessários para girar o compressor interno e o restante da energia do eixo está disponível para girar a carga externa.

O calor contido nos gases de exaustão que saem da turbina pode tanto ser descartado sem recuperação do calor (ciclo aberto); como recuperado com um trocador de calor para pré-aquecer o ar de combustão que entra no combustor (ciclo regenerativo). Este calor pode também ser recuperado em um gerador do vapor de recuperação de calor para aumentar o vapor do processo, com ou sem o combustão suplementar (cogeração); ou recuperado, com ou sem combustão suplementar, para aumentar o vapor para um ciclo Rankine da turbina de vapor [ciclo combinado ou repotenciamento (*repowering*)].

O ciclo aberto ou simples é o ciclo mais básico de operação de turbinas a gás com uma eficiência térmica que varia de 15% a 42%. A eficiência térmica do ciclo é definida como a relação entre o trabalho de eixo e a entrada de energia útil do combustível. As turbinas a gás de ciclo aberto são usadas para aplicações sem recuperação do calor de exaustão. Turbinas a gás de ciclo aberto são usadas para a geração de eletricidade durante emergências ou durante períodos de picos de demanda. Um ciclo regenerativo que é uma turbina de gás de ciclo aberto com a adição de um trocador de calor que usa os gases de exaustão da turbina para aquecer o ar de combustão reduz a quantidade de combustível requerida para alcançar temperaturas do combustor. A eficiência térmica de um ciclo regenerativo é aproximadamente 35%. Entretanto, a eficiência e economia de combustível podem não ser suficiente para justificar o custo de capital do trocador de calor.

Um ciclo de cogeração consiste em uma turbina de gás de ciclo aberto com um gerador de vapor de recuperação de calor (HRSG). A eficiência térmica do ciclo pode ser tão elevadas quanto 84%. Em um ciclo de cogeração, o vapor gerado pelo HRSG pode ser disponível em diferentes pressões e temperaturas para outros processos térmicos no local. Para as situações onde o vapor adicional é requerido, um queimador suplementar, ou o queimador do duto, podem ser colocados na corrente do duto de exaustão do HRSG para atingir as necessidades do vapor do local.

Turbina a gás de ciclo combinado é uma turbina com um HRSG aplicado nos setores de utilidade. A turbina a gás aciona um gerador elétrico, e o vapor do HRSG aciona uma turbina de vapor (ciclo Rankine), que também aciona um gerador elétrico. Uma caldeira com combustão suplementar pode ser usada aumentar a produção do vapor. A eficiência térmica de uma turbina a gás com ciclo combinado está entre 38 e 60 %.

2.7 Técnicas do controle de Emissões da Combustão

2.7.1 Caldeiras

As várias técnicas e/ou dispositivos de controle empregados com fontes da combustão do óleo dependem da categoria da fonte e do poluente que são controlados. De acordo com o *Emission Factor Documentation For Ap-42 Section 1.3, Fuel Oil*

Combustion (U.S.E.P.A., 1993), as técnicas de controle podem ser classificadas em três grandes categorias:

a - substituição do combustível,

b- modificação da combustão e

c- controle de pós combustão

a- substituição do combustível

A substituição do combustível ou a queima de óleo combustível "mais limpos" pode reduzir substancialmente as emissões dos poluentes do ar. Óleos combustíveis com menos enxofre, por exemplo, reduzem as emissões de SO_x em todas as caldeiras, não obstante o tamanho ou o tipo de unidade ou de classe do óleo queimado. As emissões de particulados são reduzidas geralmente quando uma classe de óleo mais leve é queimada. As emissões do óxido de nitrogênio são reduzidas pela substituição de um óleo destilado ou de um óleo residual com menos nitrogênio. As condições da substituição do combustível, entretanto, pode ser limitada pela facilidade de uma dada condição de queima ser melhor para um determinado tipo de óleo, pelo custo e pela disponibilidade desse combustível.

b- Modificação da combustão

A modificação da combustão e o controle da pós combustão são ambos aplicáveis e amplamente comercializados para fontes de combustão do óleo combustível.

A modificação da combustão é aplicada primeiramente com objetivo de controle do NO_x, embora para unidades pequenas alguma redução em emissões de material particulado (PM) pode ser possível com melhor eficiência da combustão. A modificação inclui toda a mudança física na estrutura da caldeira/queimador ou na operação da caldeira. A manutenção do sistema do queimador, por exemplo, é importante para assegurar uma eficiente atomização e subsequente minimização de combustível não queimado

Modificação da combustão, tais como limitar o excesso de ar, recirculação dos gases exaustos, combustão em vários estágios e redução da carga de operação, resultam em emissões menores de NOx nos equipamentos de grande porte.

Para caldeiras que queimam carvão, óleo cru ou óleo residual, o controle do NOx do combustível é muito importante em obter o grau desejado de redução do NOx visto que tipicamente o NOx combustível atinge 50 a 80% do total NOx formado. A conversão do nitrogênio do combustível a NOx altamente dependente da relação combustível/ar na zona de combustão e, em contraste com a formação do NOx térmico que é relativamente insensível às pequenas mudanças de temperatura na zona de combustão

c- Controle de emissões de pós combustão

O controle de pós combustão refere-se à remoção dos poluentes dos gases de exaustão da combustão. Seu uso é muito pequeno em caldeiras que queimam óleo devido ao custo relativamente elevado por a massa removida do poluente. Algumas instalações maiores, entretanto, foram equipadas com os controles para o PM, NOx ou SOx.

O controle da pós combustão é aplicado às emissões do material particulado (PM), SO₂ e com alguma extensão ao NOx formado na combustão do óleo.

c.1- Controle do material particulado.

As caldeiras industriais e seus equipamentos são, geralmente, bem projetados e com boa manutenção. Portanto, os coletores de particulados são em geral necessários somente em circunstâncias especiais.

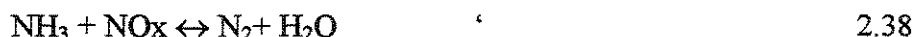
Os coletores mecânicos, um tipo muito utilizado de dispositivo do controle, são primeiramente úteis no controle de particulados gerados durante a fuligem que funde, durante condições instáveis ou quando um óleo pesado com muito resíduo estiver em combustão. Durante estas situações, os coletores tipo ciclone de eficiência elevada podem conseguir até 85% de controle de particulados. Sob condições normais de combustão ou

quando um óleo limpo é queimado coletores tipo ciclone não serão tão eficientes por causa da elevada porcentagem da emissão de partículas pequenas (menores de $3\mu\text{m}$ no diâmetro).

Nos Estados Unidos, precipitadores eletrostáticos são usados em algumas poucas plantas de geração de energia elétrica que queimam óleo. Alguns precipitadores eletrostáticos mais antigos, quase sempre pequenos, removem geralmente 40 a 60% do material particulado. A utilização de óleo combustível com baixo teor de cinza, equipamentos com maior eficiência de retenção pode não ser necessária. Hoje, precipitadores eletrostáticos novos ou reconstruídos têm eficiência de retenção de 99% ou maior. Os sistemas de lavagem podem ser instalados em caldeiras que queimam óleo, para controlar SO_x e PM. Estes sistemas podem conseguir eficiência da remoção do SO_2 de 90 a 95% e de 50 a 60% no controle de particulados.

c.2- Controle do NO_x

A variedade de tecnologias do controle do tratamento NO_x do gás de exaustão é quase tão grande quanto tecnologias baseadas na combustão. Embora estas tecnologias difiram extremamente no custo, na complexidade, e na eficácia, todas envolvem a mesma reação química básica:



Na redução catalítica seletiva (SCR - *selective catalytic reduction*), as reações ocorrem na presença de um catalisador o que aumenta a conversão. Os sistemas não catalíticos dependem de uma reação direta, geralmente em altas temperaturas, para remover o NO_x . Embora a eficiência da remoção seja mais baixa, os sistemas não catalíticos são tipicamente muito menos complexos e freqüentemente com custos menos significativos

c.3- Controle do SO_x .

Os processos de dessulfuração dos gases exaustos da combustão (DGE ou FGD *Flue Gas Desulfurization*), usam reagente alcalino para absorver o SO_2 para produzir

compostos como sulfato de sódio ou sulfito de cálcio. As tecnologias do dessulfuração dos gases exaustos da combustão estão classificadas como úmidas, semi-seca, ou seca dependendo do estado do reagente na saída do vaso de absorção. Estes processos são tanto regeneráveis, tais que o material do reagente pode ser tratado e reutilizado, ou são não regeneráveis, em que todas as correntes dos resíduos são desumidificadas e descartadas.

Os processos com regeneração úmida de DGE, são interessantes porque têm o potencial para mais de 95% de eficiência da remoção do enxofre, têm descargas mínimas de águas residuais e produzem um produto de enxofre possível de ser vendido. Alguns dos processos atuais com base em cálcio não regenerável podem, entretanto, produzir um produto de gesso que pode ser vendido.

Atualmente os sistemas úmidos são geralmente mais aplicados. Estes sistemas geralmente usam pastas de base alcalina como o meio absorvente de SO_x e podem ser projetados remover mais de 90% do SO_x produzido. Os lavadores de gases utilizando cal/calcário, sódio e os que utilizam dois tipos de mistura alcalina estão entre os sistemas úmidos comercialmente comprovados de DGE.

A eficiência destes equipamentos depende não somente do projeto de controle mas também das variáveis de operação.

O processo de lavagem com cal e calcário usa uma pasta de óxido de cálcio (CaO) ou calcário (CaCO₃), para absorver o SO₂ em um lavador de gases úmido. O processo produz uma mistura de sulfato de cálcio e sulfito de cálcio.

Os processos de lavagem de gases com sódio geralmente utilizam uma solução úmida de hidróxido de sódio (NaOH) ou o carbonato de sódio (Na₂CO₃), para absorver o SO₂ do gás de combustão. Os lavadores de gases com sódio são utilizados geralmente em fontes menores por causa dos custos elevados do reagente, porém estes sistemas foram instalados em caldeiras industriais até 125MW de entrada térmica.

O sistema com dois reagentes alcalinos usa uma solução alcalina de sódio pura para a remoção do SO₂ seguida por uma etapa da regeneração usando a cal ou calcário para recuperar hidróxido de sódio e produzir uma lama de sulfito e sulfato de cálcio.

A maioria do efluente do lavador de gases com sódio é reciclado e volta para o sistema, mas uma parte é desviada para um reator onde reage com a cal ou calcário para

regeneração e retorna ao sistema. Os dados do desempenho indicam a eficiência média da remoção do SO₂ de 90 a 96%.

2.7.2 Turbinas

Os principais poluentes das turbinas a gás são óxidos do nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e em pequena quantidade os compostos orgânicos voláteis (VOC). O material particulado (MP) é também um poluente principal das turbinas a gás usando combustíveis líquidos. A formação do óxido do nitrogênio é fortemente dependente das altas temperaturas desenvolvidas no combustor. O monóxido de carbono, VOC, os poluentes perigosos do ar (HAP *hazardous air pollutants*) e o MP são principalmente o resultado de combustão incompleta. Traços de HAP e o dióxido de enxofre (SO₂) são emitidos das turbinas a gás. Cinzas e o metal contido no combustível podem também contribuir para as emissões de MP na exaustão. Óxido do enxofre (SO₂) aparecerá somente em uma quantidade significativa se os óleos pesados forem utilizados na turbina. As emissões dos compostos de enxofre, principalmente SO₂ são relacionadas diretamente ao índice do enxofre do combustível.

Dados disponíveis das emissões indicam que a carga de operação da turbina tem um efeito considerável nos níveis resultantes da emissão. As turbinas de gás operam tipicamente com cargas elevadas (maior ou igual a 80% da capacidade total), para atingir máxima eficiência térmica e zona de chama com picos de temperatura no combustor. Com cargas reduzidas (menos de 80%), ou durante períodos freqüentes de mudanças da carga, estima-se que as temperaturas na zona da chama do combustor sejam mais baixas do que as temperaturas em carga alta, proporcionando menor eficiência térmica e uma combustão mais incompleta.

As turbinas a gás que utilizam óleo destilado podem emitir traços de metais emitidos do metal contido no combustível. Se a análise do combustível for conhecida, o índice dos metais na cinza do combustível deve ser usado para os fatores da emissão dos gases exaustos supondo que todos os metais passam através da turbina. Se o HRSG utilizar combustível suplementar, a queima atribuída ao combustível suplementar deve ser considerada para estimar emissões totais da chaminé.

Segundo o “*Alternative Control Techniques Document—NO_x Emissions from Stationary Gas Turbines*”(U.S.E.P.A.,1993b), os parâmetros que influenciam as emissões de NO_x numa turbina a gás são:

- a) o projeto do combustor,
- b) o tipo de combustível utilizado,
- c) as condições ambientais e o ciclo de operação

a- Projeto do combustor

O projeto do combustor é o fator o mais importante que influencia a formação do NO. A formação do NO_x térmico, é influenciada antes de mais nada pela temperatura de chama e o tempo de residência. Parâmetros de projeto controlam as relações de equivalência e a introdução do ar refrigerando o combustor que influenciam fortemente a formação do NO_x térmico

A relação da mistura ar/combustível antes da combustão afeta também a formação do NO_x. Mistura simultânea e combustão resulta em zonas localizadas ricas em combustível que produzem altas temperaturas de chama com substancial produção de NO_x.

b- Tipo de combustível utilizado

O nível de emissões de NO_x varia para combustíveis diferentes. No caso do NO_x térmico, este nível aumenta com temperatura da chama. Para combustíveis gasosos, os constituintes no gás podem afetar significativamente o nível das emissões de NO_x. As misturas de combustível gasoso que contêm hidrocarbonetos com os pesos molecular mais elevados do que o metano (por exemplo, etano, propano, e butano) produzem temperaturas de chama mais elevadas e em consequência podem aumentar a emissão de NO_x em mais de 50% acima dos níveis para o combustível gás metano (U.S.E.P.A,1993b).

Como pode ser visto na figura 2.6 o óleo destilado nº 2 (DF-2), queima numa temperatura de chama aproximadamente 75^o C mais alta do que o gás natural o que resulta em emissão maiores de NO_x quando se utiliza este combustível. Os combustíveis com

baixo poder calorífico, tais como o gás de carvão queimam-se com temperaturas de chama mais baixas, o que resulta em emissões de NOx substancialmente menores do que o gás natural ou o DF-2.

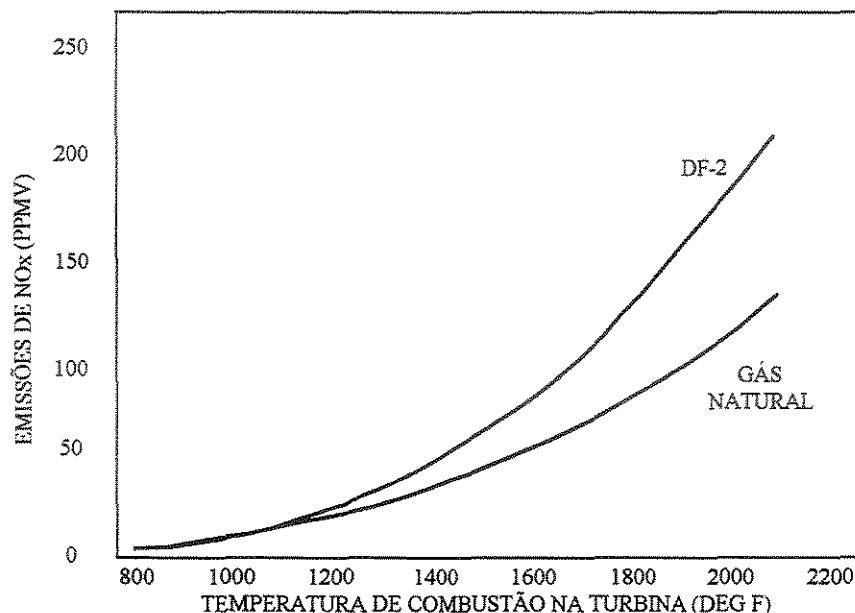


Figura 2.6: Influência da temperatura de combustão na formação do NOx térmico entre óleo destilado N^o-2 e o gás natural (U.S.E.P.A ,1993b)

Os gases de refinaria e alguns gases não processados contêm níveis significativos destes hidrocarbonetos de peso molecular mais elevados.

Inversamente, os combustíveis gasosos que contêm gases inertes significativos, tais como o CO₂, geralmente produzem níveis mais baixos de emissões de NOx. Estes gases inertes servem para absorver o calor durante a combustão, abaixando desse modo a temperatura da chama e reduzindo as emissões de NOx.

A combustão do hidrogênio resulta também em altas temperaturas da chama e os gases com índice significativo do hidrogênio produzem emissões de NOx relativamente elevadas. Os gases da refinaria podem ter índices do hidrogênio com excesso de 50%. Para os combustíveis que contêm nitrogênio ligado ao combustível (FBN *Fuel-bond nitrogen*), a produção de NOx combustível aumenta com níveis crescentes

c- Condições ambientais

Condições ambientais que afetam a formação de NO_x são: umidade, temperatura, e pressão. Das condições ambientais a umidade têm o maior efeito na formação de NO_x. O efeito da temperatura e umidade na formação do NO_x é mostrado na figura 2.7. A energia requerida para aquecer o vapor da água do ar tem um efeito de diluição nas temperaturas de combustão, que reduz a formação do NO_x térmico. Em baixos níveis de umidade, as emissões de NO_x aumentam com o aumento da temperatura ambiental

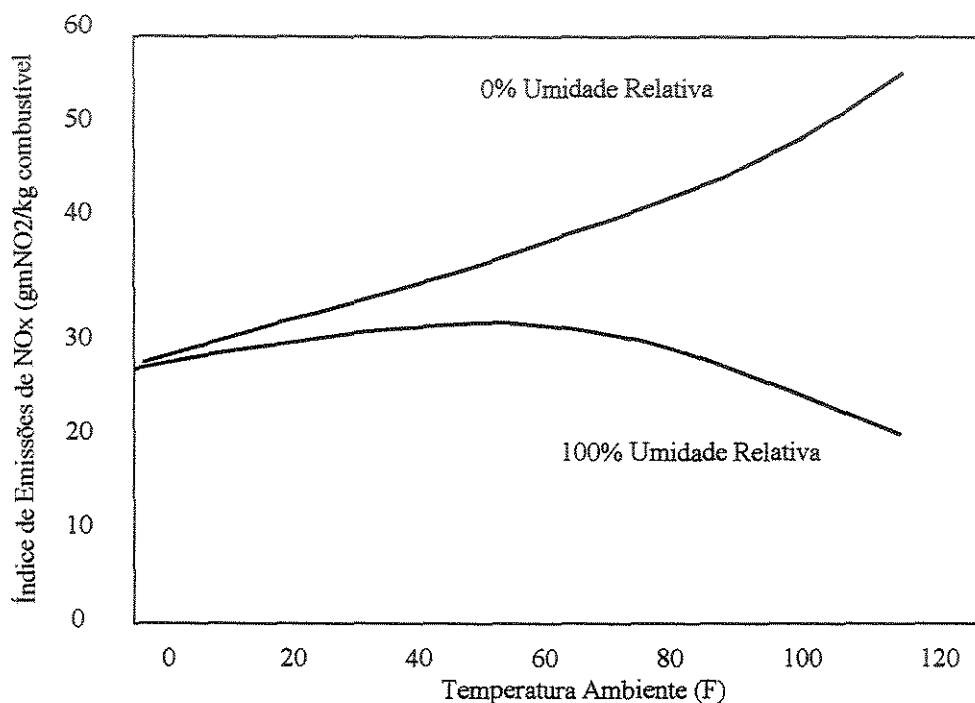


Figura 2.7: Influência da umidade relativa e temperatura ambiente na formação de NO_x (U.S.E.P.A (1993b))

Em níveis de umidade elevada, o efeito das mudanças da temperatura ambiente na formação do NO_x varia. Em níveis da umidade elevada e em temperaturas ambientais baixas, as emissões de NO_x aumentam com aumento da temperatura.

Inversamente, em níveis da umidade elevada e em temperaturas ambientais acima de 10° C, as emissões diminuem com o aumento da temperatura diluição nas temperaturas de combustão, que reduz a formação do NO_x térmico.

Um aumento da pressão ambiental resulta em níveis mais elevados da pressão e de temperatura que entram no combustor e portanto a produção de NO_x aumenta com aumentos na pressão ambiental.

d- Ciclos de operação

As emissões de turbinas idênticas usadas em ciclos simples ou abertos e em cogeração têm níveis similares nas emissões de NO_x, desde que nenhum queimador adicional seja usado em aplicações de recuperação do calor. As emissões do NO_x são similares porque, como mostrado no início deste item o NO_x é formado somente no combustor da turbina permanece neste nível sem levar em consideração as reduções de temperatura na saída. Uma turbina operando em um ciclo regenerativo (com recuperação de calor dos gases de combustão), produz níveis mais elevados de NO_x, devido às temperaturas mais altas na entrada do combustor existentes nestes ciclos com recuperação de calor.

e- Nível de saída de potência .

O nível da saída de potência de uma turbina a gás é relacionado diretamente à temperatura de combustão, que é relacionada diretamente à temperatura da chama. Cada turbina a gás tem um nível base de taxa de potência e corresponde ao nível de NO_x. Em saídas da potência abaixo deste nível, a temperatura da chama é mais baixa, assim as emissões de NO_x são mais baixas. Inversamente, em saídas com picos de potência acima do nível base, as emissões são maiores devido temperatura da chama serem mais altas.

As condições ambientais também afetam as emissões e a potência de saída das turbinas mais do que dos sistemas externos de combustão. A operação com elevado nível de ar adicional e alta pressão influencia a entrada de umidade, temperatura e pressão. Variação de emissão de 30% ou maior tem sido mostradas com mudança na umidade e temperatura ambiente. A umidade age absorvendo o calor na zona preliminar da chama devido à conversão de água para vapor. Como a energia é usada para conversão da água a

vapor, a temperatura na zona de chama diminuirá tendo por resultado uma diminuição da formação do NOx térmico.

Temperaturas ambientes mais baixas numa dada taxa de queima do combustível, reduzirá a temperatura de pico na chama, diminuindo significativamente a formação do NOx térmico

Similarmente, turbinas a gás operando com cargas afetam as emissão de NOx. Emissões mais elevadas são esperadas para as cargas maiores devido à temperatura de pico mais elevadas na zona da chama tendo por resultado um NOx térmico mais elevado.

Segundo ainda o “*Alternative Control Techniques Document—NOx Emissions from Stationary Gas Turbines*”(U.S.E.P.A. 1993b), existem três tipos genéricos de controle de emissão em uso para turbinas a gás :

1. controle úmido usando injeção de vapor ou água para reduzir a temperatura de combustão temperatura para controle do NOx,
2. controle seco usando um projeto de combustor moderno para suprimir a formação do NOx e/ou promover a combustão completa do CO, e
3. controle de pos-combustão catalítica seletivo para reduzir as emissões do NOx e/ou oxidar o CO das turbinas.

1 - Injeção de água

Injeção de água ou vapor é a tecnologia que tem demonstrado eficiência em suprimir as emissões de NOx de turbinas a gás. O efeito da injeção de água ou vapor é para aumentar a massa de troca térmica pela diluição e desse modo reduzir picos de temperatura na zona de chama. Com adição de água existe um benefício adicional de absorção do calor latente de vaporização na zona de chama. Água ou vapor são injetados numa proporção em massa água/combustível menor que 1.

Dependendo do nível inicial de NOx estas taxas de injeção podem reduzir o NOx em 60% ou mais. A injeção de água ou vapor também causa uma perda na eficiência (geralmente de 2% a 3%), mas um aumento na potência de saída (geralmente de 5% a 6%). O aumento da potência de saída resulta do aumento do fluxo de massa requerido para

manter a temperatura interna da turbina na especificação do fabricante. Ambas emissões de CO e VOC aumentam com a injeção de água e o nível dessas emissões depende da quantidade de água injetada.

2 - Controle seco

Uma vez que o NO_x térmico é função tanto da temperatura (exponencialmente), quanto do tempo (linearmente), a base do controle seco é o uso de temperaturas menores no combustor usando mistura pobre de ar e/ou combustível em estágios ou diminuindo o tempo de residência no combustor.

A combinação de métodos pode ser utilizada para reduzir as emissões de NO_x tal como a combustão com mistura pobre e combustão em estágios (combustão com dois estágios com mistura pobre ou combustão de dois estágios mistura rica e mistura pobre). A combustão com mistura pobre inclui aumento na relação ar/combustível da mistura de maneira que a temperatura média e de pico dentro do combustor serão menores do que com a mistura estequiométrica, suprimindo então a formação do NO_x térmico.

Introduzindo um excesso de ar não somente produz uma mistura mais pobre mas também pode reduzir o tempo de residência para as temperatura de pico. Combustores com dois estágios de mistura pobre são essencialmente estágios com pré mistura no combustível, no qual cada estágio tem uma combustão com mistura pobre, permitindo a turbina operar com uma mistura extremamente pobre e proporcionando uma chama estável.

A chama estequiométrica do piloto dá ignição aos gases pré misturados produzindo uma estabilidade de chama. As emissões de NO_x associadas com as altas temperaturas da chama piloto são insignificantes. Os baixos níveis de emissões são conseguidos por este projeto de combustor através de uma menor temperatura de chama associada a combustão com mistura pobre e evitando "pontos quentes" localizados devido a pré-mistura do combustível com o ar. Combustores com dois estágios, mistura rica e mistura pobre são essencialmente estágios com o ar.

Combustores com pré mistura na qual a zona primaria é operada com mistura rica e a zona secundária com mistura pobre. A mistura rica produz temperaturas menores

(comparadas a estequiométrica), e altas concentrações de CO e H₂, devido a combustão incompleta. A mistura rica também diminui a quantidade de oxigênio disponível para geração de NO_x. Antes de entrar na zona secundária os gases exaustos da zona primária são diluídos (para extinguir a chama), pela grande quantidade de ar e a mistura pobre é então produzida. A mistura pobre tem uma pré ignição e a combustão é completada na zona secundária.

A formação de NO_x no segundo estágio é minimizado por uma combustão com mistura pobre e menor temperatura no local. A combustão em estágios é identificada através de vários nomes comerciais tais como: Dry-Low NO_x (DLN), Dry-Low Emissions (DLE) ou SoLoNO_x.

3 - Sistemas de redução catalítica

Os sistemas catalíticos de redução seletiva (SCR –*Selective catalytic reduction*), reduzem seletivamente a emissão de NO_x, pela injeção de amônia (NH₃), na corrente do gás de exaustão na entrada do catalisador.

Os NO_x, NH₃ e O₂, reagem na superfície do catalisador para formar N₂ e H₂O. O gás de exaustão deve conter uma quantidade mínima de O₂ e estar da faixa de temperatura de 230°C a 450°C para que o sistema de redução catalítica seletiva possa operar corretamente. A faixa de temperatura é ditada pelo material do catalisador que é feito de metais nobres, incluindo uma base de óxidos de metal como o vanádio e o titânio, suportados em zeólitos.

A eficiência de remoção obtida num sistema do SCR é da ordem de 65 a 90%. Temperaturas do gás de exaustão maiores do que o limite superior (450°C), induzem o fluxo do NO_x e do NH₃ a passar através do catalisador sem reagir. As emissões de amônia, chamadas de NH₃ slip” deve ser considerada a especificação de um sistema “SCR”.

A amônia, tanto na forma líquida anidra quanto o hidróxido aquoso é armazenada no local e injetada no fluxo de exaustão na entrada do catalisador. Embora um sistema de “SCR” possa ser utilizado sem a necessidade de outro processo, é usado conjuntamente com sistemas de injeção da água-vapor ou sistemas com pré mistura e mistura pobre para

reduzir a emissão de NOx para níveis mais baixos (menos de 10 ppm em 15% de oxigênio para o SCR e sistemas de injeção úmidos

O sistema de “SCR” para turbinas que utilizam gás dos aterros sanitários ou de digestores requer um pré-tratamento substancial do gás de combustível para remover os traços de contaminantes que podem envenenar o catalisador. O catalisador e a carcaça do catalisador usada em sistemas do SCR tendem a ser muito grandes e densos (área superficial à relação ao volume), devido as elevadas taxas de fluxo de exaustão e dos longos tempos de residência requeridos para NOx, O₂ e NH₃, para reagirem no catalisador. A maioria dos catalisadores são configurados em projetos de placa paralela ou “colméia” para maximizar a superfície na relação área/volume do catalisador.

Algumas instalações de “SCR” incorporam os módulos de oxidação catalítica do CO junto com o catalisador da redução do NOx para o controle simultâneo de CO/NOx. Os catalisadores da oxidação do CO são usados tipicamente em turbinas para atingir o controle de emissões do CO, especialmente em turbinas que usam a injeção de vapor, que podem aumentar as concentrações do CO e de hidrocarbonetos não queimados na exaustão.

Os catalisadores de CO estão sendo usados também para reduzir VOC e emissões orgânicas de HAP. O catalisador é feito geralmente de um metal nobre tal como a platina, o paládio ou o ródio. Outras composições, tais como óxidos de metal para fluxos com emissão contendo compostos chorados, são usados também. O catalisador do CO promove a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos para dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) conforme o fluxo com as emissões passam através do leito do catalisador. O processo de oxidação ocorre espontaneamente, sem necessidade de introduzir reagentes. O desempenho destes sistemas do catalisador de oxidação na combustão em turbinas resulta no controle de 90% ou mais do CO e os aproximadamente 85% a 90 % de controle do formaldeído. Reduções similares da emissão são esperadas em outros poluentes de HAP.

2.8 Modelagem Da Qualidade Do Ar

A dispersão atmosférica de poluentes como já mencionado anteriormente, é função de um conjunto de parâmetros meteorológicos que atuam simultaneamente no sentido de transportar, dispersar e concentrar os níveis de poluição em uma determinada região.

A alteração da qualidade do ar será consequência da capacidade do meio de dispersar e absorver as emissões das fontes de poluição. Embora todos novos projetos industriais tanto os que consomem combustíveis fósseis como os emitam poluentes atmosféricos resultantes dos processos em determinadas concentrações, utilizarem tecnologias para redução das emissões de poluentes atmosféricos, como as descritas neste capítulo, devem necessariamente fazer um estudo para a adequada localização com a utilização ferramentas matemáticas para se estimar a capacidade do meio.

Portanto a capacidade do meio em absorver as emissões desse empreendimento com sua entrada em operação na área de influência deve ser determinada considerando todas as demais fontes emissões.

Com o intuito de estabelecer estratégias para o controle, preservação e recuperação da qualidade do ar, válidas para todo o território nacional, conforme previsto na Lei nº 6.938/81, foi instituído o PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar pela Resolução CONAMA nº 005/89 (BRASIL, 1989), com as definições e diretrizes para prevenção e gerenciamento.

Em princípio, nenhum empreendimento deve lançar poluentes atmosféricos de modo a provocar ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar no seu entorno.

Logo é pressuposto que todo e qualquer novo empreendimento não venha a ultrapassar o padrão legal. Para tanto um dos métodos empregados é a utilização de modelos matemáticos que possam fornecer resultados confiáveis para o adequado crescimento industrial da região.

2.8.1 Modelos Matemáticos

Um modelo de dispersão atmosférica é uma representação matemática dos processos de transporte e difusão que ocorrem na atmosfera.

É importante observar que estes modelos procuram reproduzir o que realmente ocorre na atmosfera (figura 2.8), pois se sabe que a turbulência atmosférica é função de um grande número de fatores de estabilidade, os quais não podem ser previstos em sua totalidade pelas equações matemáticas e ainda hoje se tem um conhecimento incompleto

dos fenômenos físico-químicos envolvidos no transporte, dispersão, transformação e deposição dos poluentes na atmosfera. (Derisio, 1992).

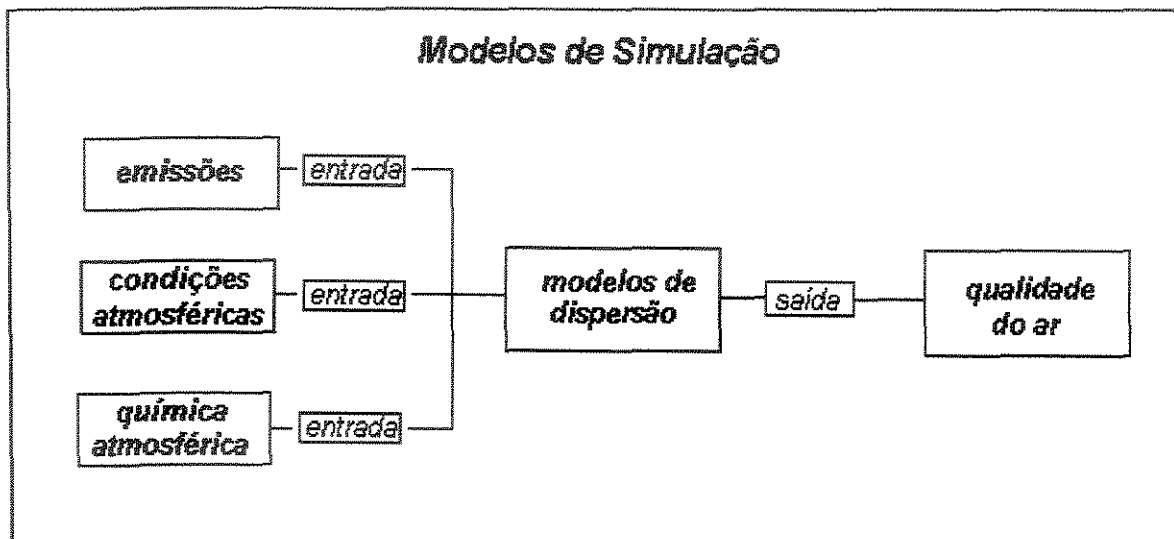


Figura 2.8: Representação do Modelo de dispersão (adaptado Derisio, 1992)

2.8.2 Tipos de Modelos Matemáticos

De acordo com Zannetti (1990), a modelagem da qualidade do ar é uma ferramenta essencial para muitas pesquisas de poluição de ar e podem ser:

- Modelos determinísticos, baseados em descrições de matemática fundamental ou processos atmosféricos, nos quais efeitos (i.e., poluição do ar) são gerados por causas (i.e., emissões).
- Modelos estatísticos, baseados em relações estatísticas semi-empíricas entre dados disponíveis e medições.

Um exemplo de modelo determinístico é um modelo de difusão, no qual a saída (perfil de concentração), é calculada a partir de manipulações matemáticas de dados de entrada especificados (velocidades de emissão e parâmetros atmosféricos tais como velocidades de dispersão).

Um exemplo de modelo estatístico é dado pela previsão em uma certa região dos níveis de concentração nas próximas horas, como uma função estatística de:

(1) medições atualmente disponíveis e

(2) a relação anterior entre essas medições e a tendência das concentrações.

Os modelos determinísticos estão entre os mais importantes; do ponto de vista de aplicações práticas, se forem propriamente usados e calibrados, eles provêem uma inter-relação não ambígua entre fonte – receptor. Tal relacionamento é o êxito de qualquer estudo que tenha em vista qualquer tipo de melhoria na qualidade do meio ambiente ou a preservação dos níveis de concentrações existentes para futuros desenvolvimentos de urbanizações e indústrias, permitindo assim a definição e implementação de estratégias de controle apropriadas de emissões.

2.8.3 Importância e aplicação

Segundo Sienfeld (1986), um modelo da qualidade do ar é meio segundo o qual as emissões de poluentes podem ser relacionadas às concentrações atmosféricas destes poluentes. Tais modelos fazem a relação entre as variações nos controles de emissão das fontes e as variações nos níveis de concentração dos poluentes aerotransportados que pode-se esperar como resultado. Questionamentos difíceis e complexos aparecem no planejamento de controle e redução da poluição do ar em áreas urbanas. Aspectos importantes do planejamento de redução são melhor definidos através do uso de modelos de qualidade do ar e em alguns casos não há nenhum meio alternativo de examinar situações críticas.

Inclui-se nos itens que um modelo de qualidade do ar pode ser mais útil que uma ferramenta analítica são:

- Estabelecer uma legislação sobre controle de emissões; i.e., determinando-se máximas taxas de emissões permitidas que irão estar de acordo com padrões fixos de qualidade do ar.
- Avaliar estratégias e técnicas de controle de emissão propostas; i. e., avaliar os impactos de controle futuro.
- Selecionar locais de futuras fontes de poluição, de tal forma a minimizar os impactos ao meio ambiente.

- Planejar o controle de episódios de poluição de ar; i.e., definir estratégias de intervenção imediatas, (i.e., sistemas de prevenção e estratégias de redução de emissões em tempo real e curto período) para evitar episódios agudos de poluição de ar em uma determinada região.
- Determinar responsabilidades para níveis de poluição de ar existentes i.e., avaliação da relação fonte-receptor.

Modelagem da qualidade do ar é uma ferramenta indispensável para todas as análises mencionadas acima. Modelar, como monitorizar, não é a solução ao problema da poluição do ar. Estudos de monitorização e modelagem constituem uma atividade relativamente barata, cujos resultados no melhor dos casos provêem informação útil para possíveis implantações futuras com custos muito mais elevados, como redução de emissões e estratégias de controle.

2.8.4 Modelos de dispersão

Os modelos aplicáveis a cada uma das situações descritas acima podem variar em complexidade, na quantidade de dados requeridos para a simulação e na forma de se chegar aos resultados pretendidos.

Porem os dados de entrada necessários para um modelo de dispersão atmosférica (Derisio 1992) são:

- Características da emissão e da fonte
- Características do local que será modelado
- Meteorologia do local estudado

Dentre as características da fonte de emissão incluem-se: a quantidade e a periodicidade da emissão, suas características físico-químicas, o tipo de emissão, seu potencial de reação na atmosfera com outras substâncias químicas, suas características de deposição devido à força gravitacional e sua capacidade de ser eliminado da atmosfera (meia vida).

As características do local referem-se ao tipo de terreno observado (topografia).

Os parâmetros meteorológicos incluem todos os fatores que caracterizam o transporte e a dispersão da massa dos poluentes emitidos em escala micro, meso e macro meteorológicas. Normalmente são necessários levantamentos da distribuição conjunta de classes de velocidade dos ventos e categorias de estabilidade atmosférica para as diversas direções do vento.

a- Limitações dos modelos

Os modelos de dispersão atmosférica procuram descrever, matematicamente, o comportamento de gases e partículas na atmosfera, podendo estes poluentes sofrer transformações físicas e/ou químicas. Desta maneira existem diversos tipos de modelos de dispersão, sendo que cada um destes é indicado para descrever um determinado tipo de comportamento de um poluente específico, ou seja, existem modelos para poluentes não reativos, para poluentes reativos, podendo considerar transformações de gás para núcleos gasosos e outros.

Os modelos reativos hoje existentes são basicamente para modelar o comportamento dos oxidantes fotoquímicos a partir da reação entre hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.

Como se pode observar, a escolha de um determinado modelo depende, dentre outros fatores, do tipo de poluente que se está trabalhando. Uma outra limitação dos modelos é quanto ao seu alcance geográfico.

b- Escalas de transporte de poluentes

Existem três tipos de modelos distintos que se prestam a trabalhos em diferentes escalas. A distinção preliminar entre as diferentes escalas de transporte do fenômeno de poluição do ar, pode ser feita como segue:

- Escala local → fenômeno próximo ao campo (de 1 a 20 Km); onde a topografia e construções são consideradas na dispersão dos poluentes,
- Escala regional → transporte intermediário (de 20 a 1000 Km); e.g., área na qual reações químicas começam a ser importantes e devem ser levadas em conta.
- Escala global → transporte de longa escala (do nível do hemisfério até o globo); e.g., área na qual efeitos meteorológicos de longa escala, deposição e velocidades de transformação, apresentam papéis importantes.

Uma aplicação bastante conhecida de um modelo que trabalha em nível global é a utilizada para previsão das causas do efeito estufa: acúmulo de CO₂ ou a destruição da camada de ozônio da terra.

2.8.5 Características dos Modelos.

Segundo Derisio (1992), os modelos matemáticos de dispersão se dividem em três grandes classes a saber:

- modelos empíricos
- modelos semi-empíricos; e
- modelos numéricos

Os modelos existentes hoje vão desde o empíricos mais simples até os numéricos mais complexos.

Os modelos empíricos se baseiam em análises estatísticas dos dados obtidos através da análise da qualidade do ar, em dados das fontes de emissão e em dados meteorológicos registrados no local estudado.

Os modelos numéricos são obtidos a partir das características químicas e físicas relacionados com fenômenos de transporte, dispersão, transformação e remoção de poluentes. Estes modelos requerem uma grande quantidade de dados meteorológicos e uma boa base de dados característicos das fontes de emissão. Geralmente são

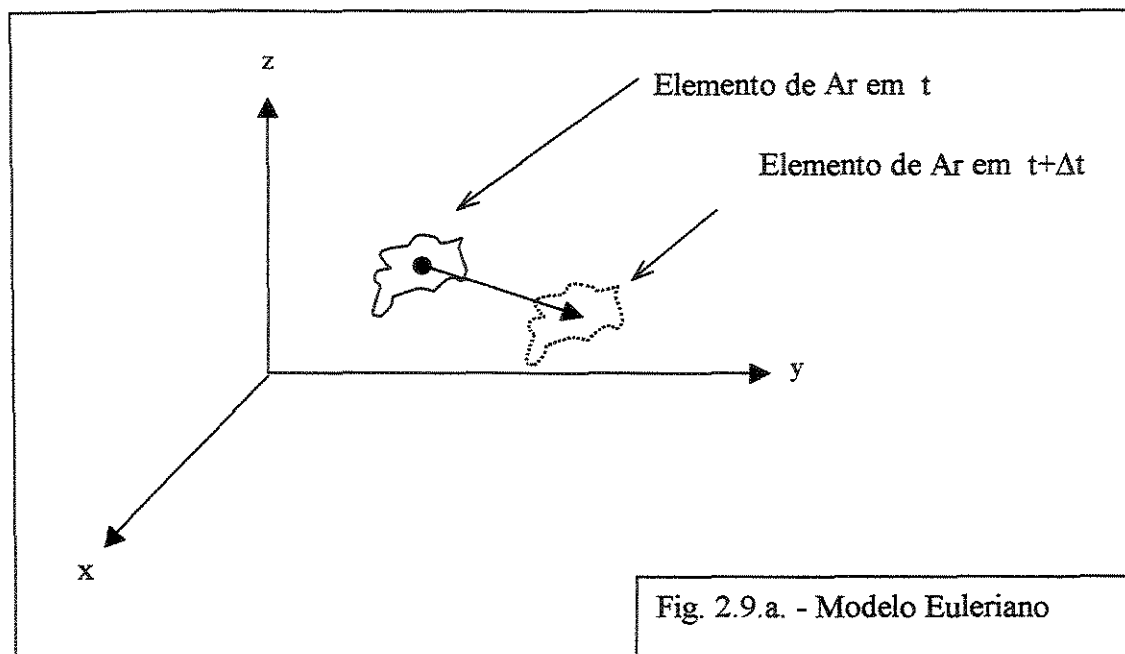
validados ou calibrados baseados em provas estatísticas, e, apesar da complexidade, são extremamente específicos para o local modelado.

Os modelos semi-empíricos, que são uma conjugação das duas classes descritas, são mais empregados atualmente, tanto por sua facilidade de aplicação como pelo tempo necessário para sua solução. Estes modelos são do tipo Gaussiano.

Numericamente a difusão da poluição de ar pode ser simulada por várias técnicas, as quais são principalmente divididas em dois tipos:

- a) Modelos Eulerianos
- b) Modelos Lagrangianos

Mostra-se uma diferença básica entre o modelo Euleriano e Lagrangiano nas figuras 2.9 a e 2.9 b. O sistema de referência Euleriano é fixado com respeito à Terra, enquanto que o sistema de referência Lagrangiano segue o movimento médio atmosférico.



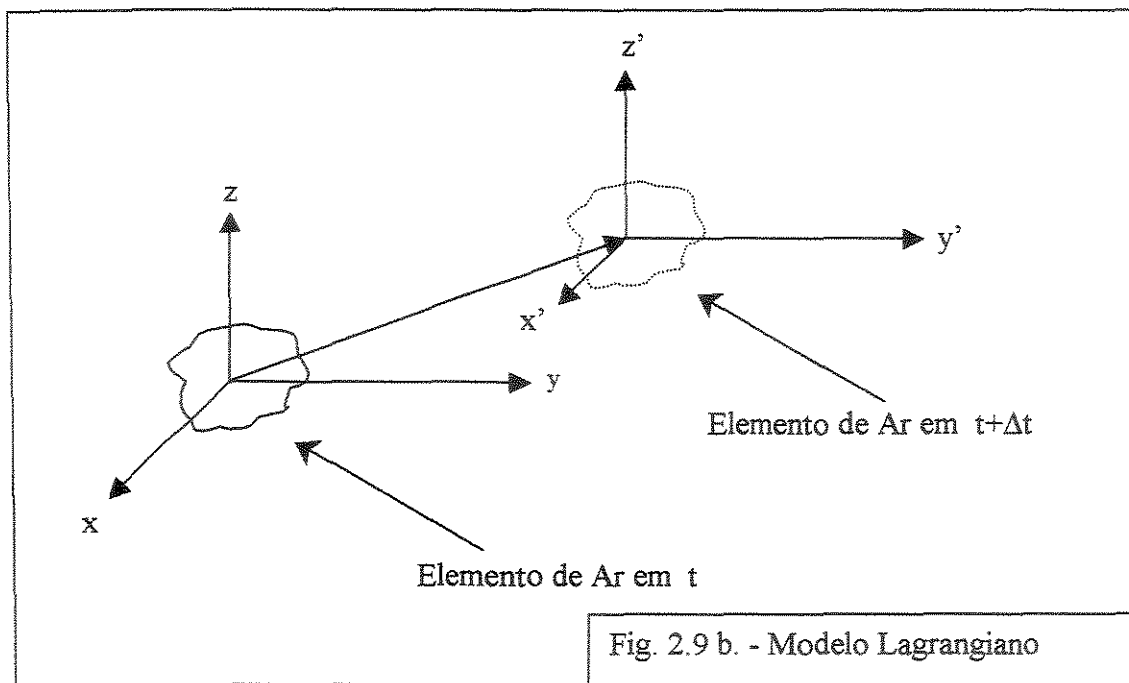


Figura: 2.9: Distinção entre os modelos Euleriano e Lagrangiano

a) Modelos Eulerianos

Estão baseados na conservação de massa de uma única espécie de poluente de concentração

$$c(x, y, z, t) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{V} \bullet \nabla c + D \nabla^2 c + S \quad (2.11)$$

Assume-se que a velocidade $\vec{V}$ pode ser representada como a soma da média e as flutuações dos componentes, i. e.

$$\vec{V} = \bar{\vec{u}} + \vec{u}' \quad (2.12)$$

$$c = \langle c \rangle + c' \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \langle c \rangle}{\partial t} = -\bar{\vec{u}} \bullet \nabla \langle c \rangle - \nabla \langle c' u' \rangle + D \nabla^2 \langle c \rangle + \langle S \rangle \quad (2.14)$$

Onde:

$\bar{u}$: representa a parte do fluxo que pode ser resolvido usando medições ou modelos meteorológicos.

u' : são os demais componentes que não podem ser resolvidos (flutuações da velocidade do vento)

$\langle \rangle$: indica a média teórica do grupo.

b) Modelos Lagrangianos

A equação fundamental Lagrangiana para dispersão atmosférica de uma espécie poluente é:

$$\langle c(r, t) \rangle = \int_{-\infty}^t \int p(r, t | r', t') S(r', t') dr' dt' \quad (2.15)$$

onde, a integração no espaço é feita no domínio inteiro da atmosfera, e

$\langle c(r, t) \rangle$: é a concentração média do grupo em r e no tempo t

$S(r', t')$: é o termo fonte (massa volume⁻¹ tempo⁻¹)

$p(r, t | r', t')$: função da densidade de probabilidade (volume⁻¹) em que um elemento de ar se move de r' a t' para r a t .

Onde para qualquer r' e $t > t'$,

$$\int p(r, t | r', t') dr \leq 1 \quad (2.16)$$

Para a conservação da massa, a equação acima tem que ser igual a 1

A partir do modelo Lagrangiano, aplicando algumas simplificações como a aplicação da “pdf(c)” (probability density function), chega-se a expressões algébricas mais simples, conhecidas como os modelos Gaussianos, que serão apresentadas posteriormente.

Para modelagem da qualidade do ar existe um grupo de modelos recomendados pelo U.S.E.P.A. (1993) para aplicações reguladoras específicas. Muitos deles foram

submetidos à avaliação de performance por meio de comparações com dados de qualidade do ar.

A seguir, é apresentada uma descrição destes modelos com suas principais características.

Buoyant Line and Point Source Dispersion Model (BLP)

Modelo de dispersão de pluma gaussiano, desenvolvido para manipular problemas associados a plantas de redução de alumínio e outras fontes industriais, onde o aumento da pluma e os efeitos *downwash* de fontes linha estacionárias são importantes.

Utilizado para modelar poluentes primários. Não considera deposição e sedimentação. Transformação química é tratada utilizando-se decaimento linear. Recomendado para distâncias de transporte inferiores a 50 Km; áreas rurais e tempos médios que podem variar de uma hora a um ano.

Caline 3

Utilizado para estimar as concentrações de poluentes não-reativos de estradas com tráfego, situadas em terrenos relativamente simples. Modelo gaussiano de estado estacionário. Aplicável para qualquer direção de vento, orientação da estrada e localização do receptor. O modelo contém ajustes para tempos médios e superfícies rugosas, e pode suportar 20 ligações e 20 receptores. Também contém um algoritmo para velocidade de deposição e sedimentação, de tal forma que as concentrações de particulados possam ser preditas. Utilizado para modelar poluentes primários. Não considera transformação química. Recomendado para áreas urbanas ou rurais; terrenos simples; distâncias de transporte inferiores a 50 Km e tempos médios que podem variar de 1 a 24 horas.

Climatological Dispersion Model (CDM 2.0)

Consiste de um modelo de pluma Gaussiano, utilizado para determinar as concentrações médias de poluentes em longo prazo (sazonais ou anuais) para

qualquer receptor no nível do solo, em áreas urbanas. Usado para modelar poluentes primários. Deposição e sedimentação não são consideradas. Transformações químicas são tratadas utilizando-se decaimento exponencial. Apropriado para fontes pontuais ou fontes área; para áreas urbanas, com terrenos planos; distâncias de transporte inferiores a 50 Km e tempos médios superiores a 1 mês, atingindo até 1 ano ou mais.

Gaussian-Plume Multiple Source Air Quality Algorithm (RAM)

Trata-se de um modelo de pluma Gaussiano utilizado para estimar concentrações de poluentes relativamente estáveis, para tempos médios de amostragem de uma hora a um dia, de fontes pontuais e área, em localizações urbanas ou rurais. Considera-se o nível do terreno. Os cálculos são realizados para cada hora. Utilizado para modelar poluentes primários. Sedimentação e deposição não são consideradas. Transformações químicas são consideradas utilizando-se decaimento exponencial. Recomendado para áreas urbanas, terrenos planos, distâncias de transporte inferiores a 50 Km e tempos médios de uma hora a um ano.

Multiple Point Gaussian Dispersion Algorithm With Terrain Adjustment (MPTEP)

É um algoritmo para fontes pontuais múltiplas. É útil para estimar concentrações. Trata-se de um modelo de pluma Gaussiano utilizado para estimar concentrações de poluentes relativamente não reativos. Estimativas horárias são feitas utilizando-se o modelo Gaussiano de estado estacionário. Usado para modelar poluentes primários, pode ser utilizado em áreas urbanas ou rurais, em terrenos planos ou com relevo, para distâncias de transporte inferiores a 50 Km e tempos médios de uma hora a um ano. Deposição e sedimentação não são consideradas e transformações químicas são tratadas utilizando-se decaimento exponencial.

Single Source Model (CRSTER)

É um modelo Gaussiano de dispersão, estado estacionário, desenvolvido para calcular concentrações de fontes pontuais em uma única localização, em área rural ou urbana. As concentrações mais elevadas e de Segunda ordem mais elevadas são

calculadas em cada receptor para tempos médios de 1h, 3h, 24h e anual. Utilizado para modelar poluentes primários, com distâncias de transporte inferiores a 50 Km, sendo a fonte situada em terrenos planos ou com relevo. Não considera deposição ou sedimentação. As transformações químicas são tratadas utilizando-se decaimento exponencial.

Urban Airshed Model (UAM)

Este modelo trata-se de simulação numérica do tipo grid, tridimensional, em escala urbana. O modelo incorpora um mecanismo condensado de cinética fotoquímica para atmosferas urbanas. Foi desenvolvido para calcular concentrações de ozônio (O_3) em curto período, concentrações estas resultantes de emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (VOC). É apropriado para uso em áreas urbanas com problemas de ozônio de alto alcance e para tempos médios de uma hora. Calcula a deposição seca de ozônio e outros poluentes. Para transformação química utiliza várias aproximações de estado estacionário.

Offshore and Coastal Dispersion Model (OCD)

Trata-se de um modelo Gaussiano tipo linha desenvolvido para determinar o impacto de emissões não litorâneas de fontes pontuais, área ou linha na qualidade do ar de regiões costeiras. Incorpora o transporte e a dispersão da pluma sobre as águas, assim como as mudanças que ocorrem quando a pluma atravessa a costa. Necessita de dados meteorológicos horários da região costeira e não costeira (temperatura da água à superfície, temperatura do ar sobre a água, altura de mistura e umidade relativa). Usado para modelar poluentes primários, não considera deposição e sedimentação. As transformações químicas são tratadas considerando-se decaimento exponencial, sendo que diferentes taxas podem ser especificadas em função do mês, ou dia ou noite.

Emissions and Dispersion Modeling System (EDMS)

É um modelo combinado de emissão e dispersão para cálculo de poluição em aeroportos civis e bases aéreas. Este modelo produz um inventário de emissões de

todas as fontes de aeroportos e calcula concentrações produzidas por estas fontes em receptores específicos. Transformações químicas não são consideradas. Recomendado para as seguintes aplicações: efeitos cumulativos de alterações em operações de aeronaves, emissões de fontes pontuais e fontes móveis em aeroportos ou bases aéreas, em terrenos simples, distâncias de transporte inferiores a 50 Km e tempos médios de uma hora a anuais.

Complex Terrain Dispersion Model Plus Algorithms for Unstable Situations (CTDMPLUS)

É um refinado modelo Gaussiano para fontes pontuais, que pode ser usado em todas condições de estabilidade para aplicações em terrenos complexos. Modela poluentes primários, não reativos. Indicado para fontes pontuais elevadas, terrenos com elevações acima do topo da chaminé, áreas urbanas ou rurais, distância de transporte inferiores a 50 Km e tempos médios de uma hora ou anuais. Transformações químicas não são consideradas.

2.8.6 Modelos de Dispersão Gaussiana básica para fontes estacionárias

A equação básica da difusão Gaussiana está baseada nas seguintes hipóteses:

- A estabilidade atmosférica é uniforme por toda camada em que o fluxo de gás contaminado é descarregado;
- A difusão turbulenta é uma atividade randômica, e por isso, a diluição da corrente de gás contaminado na direção vertical e horizontal pode ser descrita pela Equação Normal ou Gaussiana;
- A corrente de gás contaminado é liberada para a atmosfera a uma distância acima do nível do solo correspondente a altura da chaminé mais a altura da mudança de direção da pluma;
- O grau de diluição do efluente na pluma é inversamente proporcional à velocidade do vento (u);

- O material poluente que alcança o nível do solo é totalmente refletido como se fosse uma reflexão especular da luz.

Matematicamente, esta reflexão do terreno é causada por uma fonte imaginária ou virtual localizada a uma distância de “H” com relação ao nível do solo, e emitindo uma pluma imaginária com a mesma força da fonte como se fosse uma fonte real sendo modelada. A mesma idéia geral pode ser usada para estabelecer outra condição de camada limite para as equações, como o limite da mistura vertical ou horizontal (DAVIS, 1991).

Seja a concentração do poluente no nível do solo (χ) num ponto de coordenadas x e y na direção do vento a partir da chaminé, que tem uma altura efetiva $H = h + \Delta h$ (Figura 2.10).

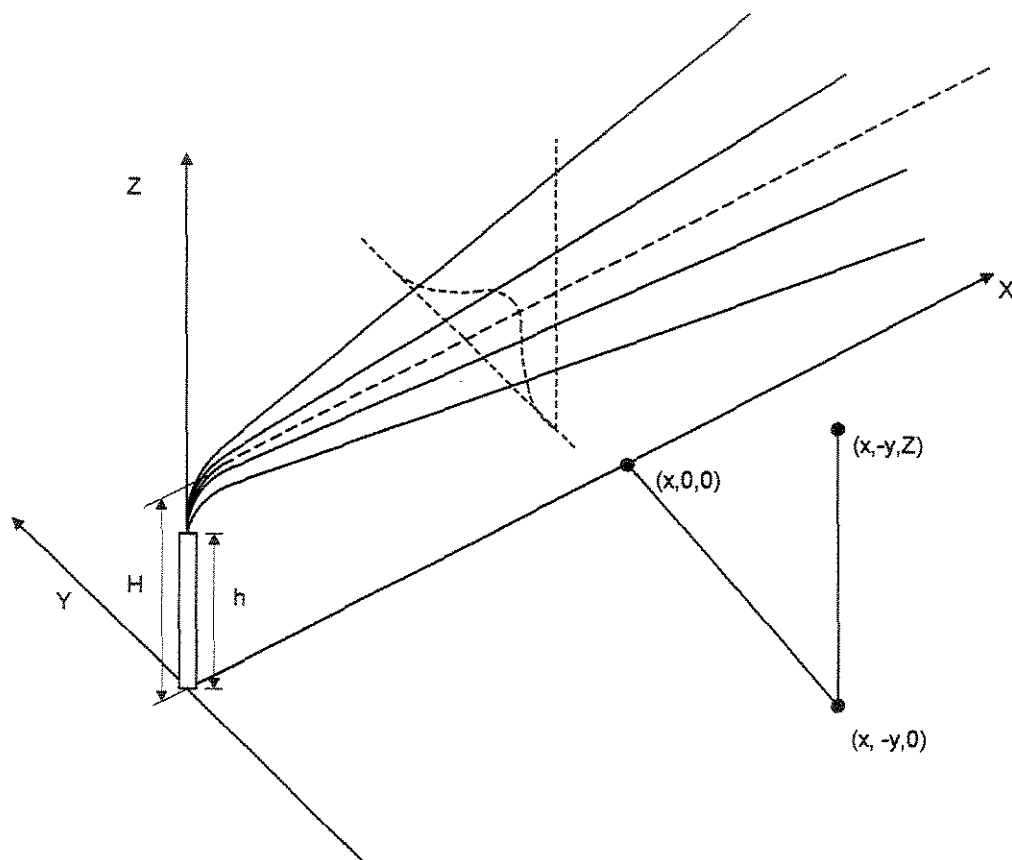


Figura 2.10: Sistema de coordenadas da pluma de dispersão.

Os desvios padrão da pluma nas direções horizontal e vertical são representados por s_y e s_z , respectivamente. Os desvios padrão são função da distância da fonte e

estabilidade da atmosfera. A equação básica da difusão Gaussiana é apresentada a seguir (eq. 2.17):

$$\chi(x, y, 0, H) = \left[\frac{Q}{\pi s_y s_z u} \right] \left[\exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y}{s_y} \right)^2 \right] \right] \left[\exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H}{s_z} \right)^2 \right] \right] \quad (2.17)$$

sendo:

$\chi(x, y, 0, H)$ concentração na direção do vento no nível do solo, g/m³

Q taxa de emissão de poluentes, g/s

s_y e s_z desvio padrão da pluma, m

u velocidade do vento, m/s

x, y, z distâncias, m.

H altura efetiva da pluma, m.

2.8.7 Aplicação do modelo matemático Industrial Source Complex (ISC3)

O modelo Industrial Source Complex (ISC3) é usado para prever concentrações de poluentes em pontos, áreas ou volume contínuo.

Esse modelo desenvolvido pela United States. Environmental Protection Agency (USEPA), é um modelo de pluma Gaussiana de regime permanente que pode ser usado para calcular concentrações de poluentes de uma grande variedade de fontes associadas com um complexo de fontes industriais (Clemente, 2000), sendo apropriado para as seguintes aplicações:

- fontes industriais complexas;
- áreas urbanas ou rurais;
- terreno plano ou elevado;
- transporte a distâncias até 50 quilômetros;
- concentrações médias para períodos de 1 hora a 1 ano;
- emissões contínuas de poluentes do ar.

O modelo ISC3 é disponível em 2 versões: um modelo de curta duração “*Industrial Source Complex Short Term (ISCST3)*” e o modelo de longa duração “*Industrial Source Complex Long Term (ISCLT3)*”, que se diferem pelo período médio disponível para os cálculos, distâncias maiores do terreno, opção de deposição e o formato de dados meteorológicos de entrada.

Ambos modelos, possuem a utilização das “*Regulatory Default Options*”, que consiste na seleção automática dos parâmetros e condições recomendadas pela USEPA dos seguintes parâmetros:

- altura final da pluma;
- efeito downwash devido a chaminé que considera o efeito de dispersão da pluma devido a altura de prédios e instalações;
- efeito downwash devido a prédio e instalações: considera o efeito de dispersão da pluma quando a altura da chaminé é menor que 50% da altura ou da largura dos prédios e instalações;
- *Buoyancy Induced Dispersion* (Dispersão Induzida pela Flutuação da pluma, isto é, que considera o efeito térmico de elevação da pluma);
- gradiente de temperatura vertical;
- tratamento da condição de calmarias;
- expoentes para o perfil vertical dos ventos;
- meia-vida para poluentes específicos (consideração da transformação química para alguns poluentes).

Aplicação do método

A aplicação do modelo de dispersão requer as seguintes informações e parâmetros de entrada:

• *Características das fontes*

os dados das fontes necessários são a localização, taxa de emissão dos poluentes, altura da chaminé, velocidade de saída do gás da chaminé, diâmetro

interno da chaminé e temperatura dos gases na saída da chaminé. Para fontes área faz a integração dupla

• *Parâmetros meteorológicos*

ISCST3 requer dados meteorológicos horários do local tais como: temperatura ambiente, direção e velocidade do vento, temperatura e altura de mistura e classe de estabilidade. Para ISCLT3 os dados de entrada incluem estabilidade da rosa do vento, média da altura de mistura da tarde e da manhã e temperatura média do ar.

• *Dados do receptor*

os dados do receptor necessários são as coordenadas e a elevação terreno para cada receptor.

• *Dados de entrada opcionais*

os dados opcionais incluem elevação da fonte, dimensões da construção, distribuição do tamanho da partícula com correspondentes velocidades de sedimentação e coeficiente de reflexão da superfície.

• *Tipo de poluentes*

ISC3 pode ser usado para modelos de poluentes primários e emissões contínuas de poluentes tóxicos ou perigosos. A sedimentação e a deposição de poluentes podem ser considerados.

• *Dispersão horizontal*

Para a dispersão rural são usados o coeficiente de Turner (1969), sem ajustes para superfícies rugosas ou tempo médio, para a dispersão urbana o coeficiente de Briggs (Gifford, 1976), dispersão induzida pela flutuação da pluma (Pasquill, 1976) e seis classes de estabilidade (U.S.E.P.A., 1.995b).

• *Dispersão vertical*

Da mesma forma que para dispersão horizontal são usados o coeficiente de Turner (1969), sem ajustes para superfícies rugosas, dispersão induzida pela flutuação da pluma (Pasquill, 1976) e seis classes de estabilidade (U.S.E.P.A., 1.995b).

A altura da mistura é calculada com reflexões múltiplas até que o desvio padrão da pluma vertical seja igual a 1,6 vezes a altura de mistura; a mistura vertical fica uniforme acima deste ponto.

A reflexão no solo é considerada especular.

• *Relação entre fonte-receptor*

O ISC3 é aplicado em locais especificados pelo usuário para fonte linha, pontual, área e volume e especificações de localização de receptores ou de grades de recepção.

• *Comportamento da pluma*

O ISC3 usa a equação de elevação da pluma Briggs (U.S.E.P.A., 1.995b), para elevações finais.

$$h_s = h_s + 2d_s \left[\frac{V_s}{u_s} - 1.5 \right] \quad \text{para } V_s < 1.5 u_s$$

$$\text{ou } h_s' = h_s \quad \text{para } V_s \geq 1.5 u_s \quad (2.19)$$

• *Ventos horizontais e verticais*

O modelo ISC3 considera as seguintes hipóteses para os ventos verticais e horizontais:

• Vento constantes e uniformes (regime permanente) são considerados para cada hora;

- É considerado o transporte da pluma em linha reta para todas as distâncias na direção do vento;
- São usados expoentes do perfil da velocidade do vento separados para casos rurais e urbanos;
- A velocidade do vento vertical é considerada igual a zero.

- *Transformação química*

No modelo ISC3, as transformações químicas são tratadas usando decaimento exponencial, sendo que a constante do tempo é um dado de entrada fornecido pelo usuário.

- *Remoção Física*

Efeitos de deposição seca para partículas são tratadas usando uma formulação de resistência na qual a velocidade de deposição é a soma de um termo de resistências à transferência dos poluentes dentro da camada da superfície da atmosfera, mais um termo gravitacional de deposição.

A resposta do modelo ou os dados de saída incluem as seguintes informações:

- parâmetros de controle do programa, dados das fontes e dos receptores;
- tabelas dos dados meteorológicos horários para todos os dias do ano considerado;
- concentração média diária ou deposição total calculada para cada receptor ou para qualquer combinação de fontes desejada;
- valores de concentração ou deposição calculadas para qualquer combinação de fontes desejadas em todos os receptores para qualquer dia especificado ou período de tempo no prazo de um dia;
- tabelas dos maiores valores até o sexto valor mais alto de concentração ou valores de deposição calculado para cada receptor, num período de tempo específico para qualquer combinação de fonte desejada;

- tabelas de concentrações ou deposição dos 50 valores máximos calculados, num período de tempo específico para qualquer combinação de fonte desejada.

CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO

Capítulo 3: Caracterização da Região

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

3.1 Histórico do cenário industrial

3.1.1 Introdução:

A história industrial do município de Paulínia, situado no interior paulista, pertencente a região de Campinas apesar de não ser um polo petroquímico não difere muito de outros no Brasil locais segundo Barbosa (1.990), tais como Cubatão, Camaçari e Duque de Caxias, cidades onde foram criados os polos petroquímicos.

Com o crescente aumento do consumo de combustíveis e lubrificantes, devido ao rápido desenvolvimento da indústria automobilística, havia necessidade de se implantar uma outra refinaria de petróleo e o município possuía inúmeras características, tais como proximidade aos grandes centros consumidores e escoamento da produção por diversos meios de transportes, que propiciaram sua escolha.

A partir de 1.968, as necessidades específicas deste núcleo petroquímico tanto em função da matéria prima e produção, quanto a alta tecnologia importada e mão de obra altamente especializada fundamentais aos processos industriais começam a ser totalmente desvinculadas das principais atividades produtivas do município. Isto provoca um rápido processo de diversificação da economia local com necessidades urgentes tais como mão de obra, moradia e infra-estrutura básica.

O crescimento do conjunto industrial começou influenciar diretamente o município que tem que se adequar na disponibilidade de áreas para instalação de novas indústrias, e isto pode ser observado na política do uso do solo do município cuja zona agrícola foi suprimida e a partir de 1976 a área urbana foi ampliada para 75% da área total do município de acordo com a Lei Nº 540 de 1975 que disciplina o uso do solo para loteamento e utilização.

Esta mudança resultou num aumento significativo de indústrias e do incremento populacional. Assim em termos do acréscimo das indústrias pode-se verificar que em 1970 existiam 34 indústrias instaladas; em 1975 este número chegou a 66; em 1980 havia 70 e em 1989 eram 72.

Atualmente a maior parcela do território do município que possui uma área total de 139km² (I.B.G.E., 2.000), é destinada a área industrial.

Assim o crescimento industrial ordenado somente pela delimitação dos locais demarcados e o da cidade em função das possibilidades de novas frentes de trabalho, aliado a um processo de especulação imobiliária, levou ao surgimento de bairros cada vez mais distante, afastados dos locais de trabalho e carentes de infra-estrutura básica .

Em 1972 começou a ser publicado pela imprensa local as primeiras notícias sobre problemas específicos da poluição ambiental existente na cidade. No final dos anos 70 e início de 80 foi estruturado no município o COMDEMA (Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente), que contava com a participação de representantes da prefeitura, da indústria, vereadores, médicos, delegado de polícia e um representante da comunidade.

Somente em 1980 a Prefeitura de Paulínia conseguiu divulgar dados emitidos pela Cetesb sobre a poluição no município

3.1.2 Crescimento Industrial

A preocupação com a poluição do ar tornou-se efetiva quando na década de 70 surgiu a legislação ambiental do Estado de São Paulo (Lei 997/76, regulamentada pelo Decreto 8468/76). Porém esta legislação estabelece limites de emissões de poluentes somente para Grande São Paulo e a baixada santista.

Embora esta preocupação com a região de Cubatão, uma das áreas mais degradadas da época seja compreensível, atualmente a realidade é bastante diferente para algumas outras regiões no interior do Estado.

O Estado de São Paulo apresenta áreas com um nível tal de comprometimento da qualidade do ar que requerem um monitoramento não só para acompanhamento da sua qualidade a longo prazo, mas também contando com a possibilidade de ocorrência de episódios agudos de poluição.

Assim, a fiscalização de fontes poluidoras e o controle da qualidade do ar são programas permanentes da CETESB (CETESB a). Sua ação volta-se para os principais poluentes atmosféricos, adotando como parâmetros aqueles consagrados universalmente

como indicadores da qualidade do ar (dióxido de enxofre, partículas em suspensão, monóxido de carbono, oxidantes fotoquímicos, expressos como ozônio, hidrocarbonetos totais e óxido de nitrogênio).

O programa de fiscalização abrange várias ações de caráter preventivo e corretivo das emissões de poluentes de fontes estacionárias (indústrias) e móveis (veículos automotores). Na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologia, a ação da CETESB baseia-se no binômio monitoramento-avaliação da qualidade do ar.

A rede de monitoramento é integrada por um sistema automático (rede telemétrica), composto de 28 estações (Grande São Paulo, Cubatão, Campinas, São José dos Campos e Sorocaba, auxiliado por algumas estações manuais) e um sistema não-automático (manual) composto de 18 estações no interior do Estado.

O município de Paulínia como pode ser observado na figura 3.1 abaixo, está dentre as regiões industrializadas, cujo cenário ambiental apresenta um quadro evolutivo preocupante. Localizado a 110 km de São Paulo e com uma população aproximada de 51000 habitantes (I.B.G.E., 2000), é caracterizado por possuir um parque industrial expressivo e complexo, especialmente em relação as dimensões e capacidades dos empreendimentos com forte tendência no setor químico, petroquímico, no refino e distribuição de petróleo.

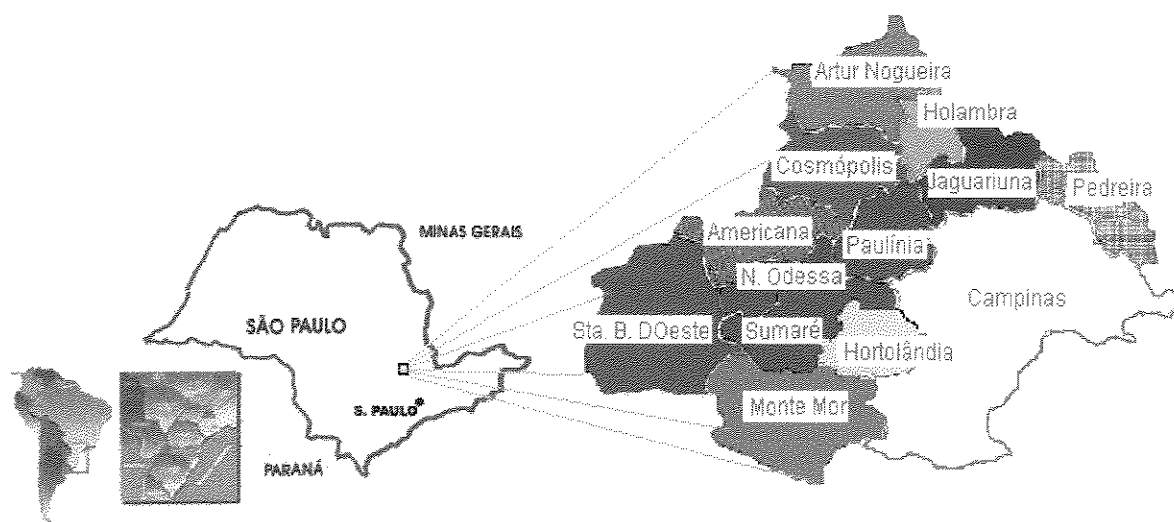


Figura 3.1: Localização de Paulínia e região

Embora o planejamento da implantação de um polo petroquímico ao lado da refinaria após discussões iniciais não tenha se concretizado, a disponibilidade do gás natural através do gasoduto Bolívia-Brasil (Gasbol), está viabilizando vários novos projetos tanto em ampliações em unidades já existentes quanto em novos empreendimentos tais como as usinas termelétricas à gás, que complementaria as ações do Plano Plurianual de Investimentos na área de energia, o Programa Prioritário de Termelétricidade, lançado em 24.02.2000 (Decreto 3.371/2000), visavam aumentar a oferta de energia no País em 17.279 MW a partir da implementação, até 2003, de 49 termelétricas em 18 estados brasileiros (M.M.E.b)

Como ampliações e novos projetos pode-se citar os planos de expansão da refinaria e de implantação de novas indústrias como uma planta de polipropileno do grupo Odebrecht e uma de negro de fumo com emissões significativas de óxidos de enxofre da Degussa já com licenciamento ambiental.

O potencial de crescimento muito grande tanto em função da sua localização estratégica dentro do Estado de São Paulo, devido à presença da refinaria, de facilidades de escoamento de produtos e matérias primas, quanto a proximidade do mercado consumidor e disponibilidade de mão de obra qualificada não proporciona da mesma forma um controle na emissão dos poluentes atmosféricos.

Devido a falta de estudos, não é de conhecimento público se a região tem capacidade de suportar novas fontes de poluição do ar. Estudos existentes são simplificados e pouco abrangentes e em geral realizados pela iniciativa privada. Estes empreendedores que tem interesse na aprovação de projetos nestes locais não possuem a isenção necessária para este trabalho.

3.2 Principais atividades industriais em Paulínia

A região de Campinas é geradora de 9% do Produto Interno Bruto Nacional (PIB), em nível estadual, este valor representa 18%, sendo a terceira maior região industrial do País ultrapassada pela Grande São Paulo e pelo Estado do Rio de Janeiro.

Conforme informação da Prefeitura Municipal de Paulínia estão instaladas no município 107 industriais, 584 estabelecimentos comerciais e 3810 propriedades agrícolas.

Com o intuito de mostrar a complexidade do parque industrial de Paulínia, são apresentadas a seguir as principais atividades industriais e comerciais nos setores químico, petroquímico, refino e distribuição de petróleo.

Dentre os estabelecimentos industriais e comerciais de Paulínia, destacam-se:

a- Industriais

Rhodia Brasil Ltda. e Rhodiaco Industrias Químicas Ltda.: Complexo industrial denominado “Conjunto de Paulínia” composto de diversas plantas químicas, localizadas num vale às margens da foz do Ribeirão Anhumas com o Rio Atibaia, distante 5 km do centro urbano de Paulínia. Este complexo industrial é responsável por emissões significativas de poluentes do ar, tais como SO_x e material particulado provenientes da queima de cerca de 420t/dia de óleo combustível para a geração de vapor, NO_x proveniente das plantas de ácidos nítrico e adipico, compostos orgânicos voláteis provenientes da purga de inertes, emissões fugitivas (ácido benzóico, ácido acético, fenol, cumeno, acetofenona, etc.), e perdas por evaporação de tanques de armazenamento e sistemas de tratamento de efluentes

Galvani S/A: produção de ácido sulfúrico (800t/dia) e fertilizantes. São duas plantas de ácido sulfúrico empregando tecnologia de dupla absorção, com emissões de SO_x da ordem de 32kg/h. A produção de fertilizantes está baseada no ataque ácido da rocha fosfática, provocando emissões de fluoretos.

BASF e kraton: produção de herbicidas, inseticidas e borracha de estireno-butadieno Sua matriz energética está baseada na queima de combustíveis fósseis (óleo combustível).

Du Pont do Brasil: produção de Lycra e a principal fonte de poluição do ar é devido à queima de combustíveis fósseis para geração de energia.

Bann Química Ltda.: produção de indigo, anilina, a partir de nitrobenzeno além de ciclohexilamina, dicitlohexilamina. A produção de vapor para o processo é obtido através da queima de óleo combustível 2A em caldeira, cujo consumo é em torno de 18t/dia.

Orsa S/A - Papel, Papelão e Embalagem: produção de papelão a partir de aparas.

Syngenta S/A (antiga ICI): produção de herbicidas e inseticidas. Suas emissões de poluentes do ar se restringem à geração de energia; devem ser consideradas, mas não são significativas.

Chevron do Brasil Ltda.: produção de emulsões asfálticas sendo a principal fonte de poluição do ar é devido à queima de combustíveis fósseis para geração de energia.

Hércules do Brasil - Produtos Químicos Ltda: fabricação de produtos destinados à indústria de papel sendo a principal fonte de poluição do ar é devido à queima de combustíveis fósseis para geração de energia.

Replan (Refinaria do Planalto) Petróleo Brasileiro S/A: a maior refinaria do país com capacidade de refino cerca de 48.000m³/dia (1/4 da produção nacional), localizada a 5km da cidade, ocupando em torno de cerca de 9km² num planalto, entre os rios Jaguari e Atibaia. A Replan conta com um parque de armazenamento de 152 tanques e 17 esferas para GLP, totalizando uma capacidade atual de mais de 3000.000m³ de petróleo cru, combustíveis, óleos, propano e butano.

Entre as principais fontes de poluição do ar, pode-se citar os processos de combustão dos fornos de aquecimento, caldeiras para produção de vapor e a unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) com emissões de NO_x, material particulado, SO_x, compostos orgânicos voláteis, etc.).

b-Comerciais

Asfalto Vitória Ltda

Distribuidora Brasileira de Asfalto Ltda

Ipiranga Asfaltos S.A.

Companhias distribuidoras de gás liquefeito de petróleo (GLP) em terreno contíguo à refinaria com emissões fugitivas consideráveis de compostos orgânicos voláteis e mercaptanas.

✓Cia. Ultragás S.A.

- ✓ Copagas S.A.
- ✓ Minasgás S.A.
- ✓ Onogás S.A.
- ✓ Petrogás - Distribuidora de Gás S.A.
- ✓ Supergasbrás - Distribuidora de Gás Ltda.
- ✓ Norte Gás Butano S.A.

Companhias distribuidoras de derivados líquidos de petróleo, da mesma forma que para o GLP, são várias empresas com emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis dos tanques de armazenamento e dos sistemas de carregamento e descarregamento.

- ✓ Companhia Atlantic de Petróleo
- ✓ Exxon Química
- ✓ Shell Brasil S.A.
- ✓ Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga
- ✓ Companhia São Paulo Distribuição de Derivados de Petróleo
- ✓ Esso Brasileira de Petróleo Ltda.
- ✓ Hudson Brasileira de Petróleo Ltda.
- ✓ Ipiranga Comercial Química S.A.
- ✓ Petrobrás Distribuidora S.A.
- ✓ Texaco do Brasil S.A., etc.

Para geração da energia térmica em fornos e caldeiras das indústrias inventariadas (Clemente, 2000), são queimados mais de 2.000 t/dia de óleo combustível e gás combustível, além de 11.385 t/dia de gases residuais. Emissões dos poluentes atmosféricos resultantes da combustão são da ordem de 86t/dia de SO₂ e 15,45t/dia de NO_x. A utilização do gás natural em novos projetos e na substituição ao óleo combustível nos processos de combustão deverão alterar significativamente as concentrações de NO_x e SO₂.

3.3 Condições Climáticas

A concentração de poluentes está fortemente relacionada às condições meteorológicas. Alguns dos parâmetros que favorecem altos índices de poluição são: alta porcentagem de calmaria, ventos fracos e inversões térmicas a baixa altitude.

Este fenômeno é particularmente comum no inverno paulista, quando as noites são frias e a temperatura tende a se elevar rapidamente durante o dia, provocando alteração no resfriamento natural do ar.

De acordo com a classificação de Köepen a região está quase inteiramente contida na região climática do tipo Cw (clima subtropical com inverno seco e verão úmido), com temperaturas do mês mais frio variando de 3 a 18°C (MPS, 2.000).

A condição de dispersão atmosférica de poluentes é determinada, em grande parte pela escala de circulação sinótica. Deslocamentos bruscos das massas de ar causam alterações nas condições de estabilidade atmosférica, resultando em condições instáveis associadas à ventos fortes e precipitação, fator este favorável a dispersão de poluentes.

Por outro lado, a presença de anticiclones (que ocupam a região após a passagem dos sistemas frontais), provoca movimento vertical descendente (subsistência), que seca a atmosfera e diminui o gradiente de pressão horizontal e a velocidade do vento. Associado a este fenômeno aumentam a frequência de calmarias, a ocorrência e intensidade das inversões térmicas de subsistência. Essas condições são frequentes no inverno e tornam a atmosfera desfavorável à dispersão de poluentes (MPS, 2.000).

Diante deste fato a localização das fontes de poluição torna-se importante não somente do ponto de vista da dispersão dos poluentes mas principalmente de modo a evitar episódios agudos no inverno.

Poluentes globais e regionais emitidos de regiões altamente industrializadas e urbanizadas tem alterado de forma contínua as condições climáticas do planeta: a elevação da temperatura provocada pelo efeito estufa, a maior incidência de raios UVa e UVb devido a destruição da camada de ozônio, a chuva ácida que pode provocar a extinção de várias espécies da fauna e flora

O planejamento ambiental do Estado na viabilização de implantação de fontes de poluição numa determinada região tem que ser estruturado com base em conhecimentos técnico-científicos sobre as áreas em questão compreendendo estudo da capacidade de suporte do meio receptor, da caracterização do empreendimento e seus prováveis impactos ambientais.

3.4 Impacto na Saúde

Toxicologia Ambiental ou Poluição ambiental pode ser conceituada como qualquer alteração qualitativa ou quantitativa da constituição normal da atmosfera, ou seja, pela presença de substâncias estranhas ou por variação quantitativa dos seus componentes habituais, suficiente para produzir um efeito mensurável sobre o homem, outros animais, vegetais e minerais.

Comparado com outras necessidades da vida, o ar tem um consumo contínuo obrigatório, sendo essencial para os sentidos da visão, olfato audição. Ainda segundo Derisio (1.992), um homem adulto, além do alimento sólido, requer diariamente cerca de 15kg de ar e 2l de água. Esta quantidade diária de ar entra em contato nos pulmões com 70m² de superfície alveolar.

Cabe lembrar que em anos recentes a poluição do ar tem provocado uma série de episódios agudos , os quais possuem, dentre outras, as seguintes característica comuns;

- O aumento da mortalidade e morbidade constatado somente após os episódios, o que impediu que medidas preventivas fossem tomadas em tempo hábil para se evitar tais danos;
- Os episódios sempre ocorreram sob condições meteorológicas atípicas, com redução do volume efetivo de ar, no qual os poluentes teriam sido diluídos em condições normais impedindo chegar a níveis críticos de poluição; e
- Na maioria dos episódios ocorridos estavam presentes no ar gotículas d'água, sugerindo a participação de uma combinação de aerossóis e poluentes gasosos.

O inverno na região de Paulínia, freqüentemente ocorrem dias com baixa umidade do ar e alta concentração de poluentes. Nessas condições, é comum ocorrerem complicações respiratórias devido ao ressecamento das mucosas, provocando sangramento pelo nariz, ressecamento da pele e irritação dos olhos.

De acordo com Fenger (1999), atualmente quase 3000 diferentes poluentes do ar antropogênicos foram identificados, a maioria deles orgânicos (incluindo organometálicos). Fontes de combustão, especialmente motores dos veículos, emitem-se aproximadamente 500 compostos diferentes. Entretanto, somente para aproximadamente 200 destes poluentes tenha os impactos investigado e as concentrações ambientais estão determinadas para um número menor ainda. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, que podem ser o homem, os animais, as plantas e os materiais.

Os efeitos da poluição do ar sobre a saúde podem provocar; doença aguda ou morte; doença crônica, encurtamento da vida ou dano ao crescimento; alteração de importantes funções fisiológicas tais como ventilação do pulmão, transporte de oxigênio pela hemoglobina, adaptação ao escuro ou outras funções do sistema nervoso e sintomas adversos tal como irritação sensorial.

Esta natureza complexa da poluição de ar, especial com respeito ao impacto à saúde nas cidades, alertou as necessidades dos chamados indicadores (Wiederkehr e Yoon, 1998), que condensam e simplificam os dados de monitoramento disponíveis para fazê-los apropriados para o público e relata as decisões a serem tomadas.

Entre as substâncias que poluem a atmosfera, algumas merecem ser conhecidas e mais estudadas devido às suas implicações sobre a saúde e pelos níveis relativamente altos com que podem ser encontradas em várias cidades brasileiras, os quais representam cerca de 98% da poluição e são: monóxido de carbono (CO); óxidos de enxofre (SO_x); hidrocarbonetos (HC); material particulado (MP) e óxidos de nitrogênio (NO_x).

Efeitos tóxicos causados pelos poluentes do ar

Os efeitos nocivos para o homem, causados pelos contaminantes do ar são difíceis de serem estabelecidos, pois as condições de exposição e as respostas individuais são muito

variadas. Podem ocorrer episódios de intoxicação aguda em casos acidentais ou em situações desfavoráveis à dispersão dos poluentes, como a inversão térmica, mas geralmente os efeitos observados são decorrentes da exposição a longo prazo. Os principais tipos de efeitos tóxicos apresentados pela população exposta são:

AGUDOS: lacrimejamento, dificuldade de respiração, diminuição da capacidade física.

CRÔNICOS: alteração da acuidade visual, alteração da ventilação pulmonar, asma, bronquite, doenças cardiovasculares, enfisema pulmonar, câncer pulmonar. Estes efeitos são gerais e muitas vezes não são relacionados à exposição ambiental devido a sua inespecificidade.

O grupo de maior risco, entre a população, aqueles mais susceptíveis a ação dos poluentes são os idosos, os portadores de deficiência respiratória ou cardíaca e as crianças com incidência mais elevada nas infecções respiratórias do trato superior que é correlacionada com ambiente. De acordo com Sih (1.999), estudos iniciais fornecem a evidência que a quantidade de doenças alérgicas e infecciosas aumenta na proporção à deficiência da qualidade de do ar atmosférico.

A estimulação crônica e a imaturidade do sistema de defesa das crianças faz uma incidência mais elevada das infecções respiratórias do trato superior em crianças das cidades com altos níveis de poluição quando comparado com crianças das áreas rurais. Crianças vivendo em ambientes de ar poluído apresentaram mais ausências na escola, utilizaram mais antibióticos ou tratamentos antialérgicos, tiveram mais hospitalizações devidas às complicações respiratórias e teve um mais elevado número de cirurgias de ouvido, nariz e garganta.

De acordo com Derísio (1.992), considerando que as crianças não estão sujeitas à poluição e não são fumantes, vários estudos foram feitos procurando correlacionar poluição atmosférica e efeitos sobre a saúde infantil. Na Tchecoslováquia estudos mostraram o aumento no número de células vermelhas e redução na relação hemoglobina e número de célula vermelha em crianças vivendo em áreas altamente poluídas. Estudos desenvolvidos no Japão, mostraram diminuição da função pulmonar em crianças que vivem em áreas poluídas, durante os períodos onde eram maiores os índices de poluição do ar.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos E.E.U.U (U.S.E.P.A., 1995a), existem evidências científicas que indicam que o ozônio no nível do solo afeta não somente as pessoas com problemas no sistema respiratório (tal como asma), mas adultos e crianças saudáveis também. A exposição ao ozônio por 6 a 7 horas, em concentrações relativamente baixas, reduz significativamente a função de pulmão e induz a inflamações do sistema respiratório em pessoas normais, saudáveis durante períodos do exercício moderado. Pode ser acompanhado por sintomas tais como a dor de cabeça, náusea, etc. Os estudos recentes fornecem a evidência de uma associação entre elevados níveis de ozônio e aumentos em admissões em hospital por problemas respiratórios. Os resultados dos estudos em animais indicam que exposição repetida aos níveis elevados do ozônio por diversos meses ou mais podem produzir danos estruturais permanentes nos pulmões

Tabela 3.1: Estatística de ocorrência de problemas respiratórios (I.B.G.E., 2.000)

Cidades	População (P)	Internações	Óbito				
			Total (T)	T/P (%)	Problemas Respiratórios (R)	R/P (%)	R/T (%)
Americana	182593	12537	1041	5,70E-01	261	1,43E-01	25,07
Arthur Nogueira	33124	0	132	3,99E-01	32	9,66E-02	24,24
Campinas	969396	70434	5910	6,10E-01	1808	1,87E-01	30,59
Cosmópolis	44355	4570	229	5,16E-01	76	1,71E-01	33,19
Holambra	7211	0	25	3,47E-01	5	6,93E-02	20,00
Hortolândia	152523	0	570	3,74E-01	129	8,46E-02	22,63
Jaguariúna	29597	45	179	6,05E-01	49	1,66E-01	27,37
Nova Odessa	42071	1790	216	5,13E-01	24	5,70E-02	11,11
Paulínia	51326	3733	235	4,58E-01	26	5,07E-02	11,06
Pedreira	35219	2150	204	5,79E-01	22	6,25E-02	10,78
Sta.B. D'Oeste	170078	5646	808	4,75E-01	69	4,06E-02	8,54
Serra Negra	23851	1667	157	6,58E-01	68	2,85E-01	43,31

Para uma análise preliminar das características da região a tabela 3.1 mostra as estatísticas entre a população e casos de problemas respiratórios. A relação entre internações e atendimento ambulatorial não pode ser feito pois existe um fluxo de pacientes residentes nas cidades vizinhas atendidas nos dois hospitais universitários da cidade de Campinas.

Com base nos dados de um único censo pode-se dizer que se existe problema de saúde relacionado a poluição atmosférica não está restrito a região de Paulínia. Outro fato que chama atenção é que a relação entre o número de óbito por problemas respiratórios e o número total de óbitos na maioria das cidades são semelhantes e as maiores taxas estão em Cosmópolis e Jaguariúna que tem uma predominância na atividade agrícola. Cidades como Pedreira que possui uma forte atividade no setor cerâmico e concentrações consideráveis de emissões de material particulado e Paulínia com maior parque industrial da região tem uma relação bastante semelhante.

Para iniciar-se uma análise sobre saúde populacional relacionado com problemas respiratórios ela deve envolver muito mais dados e outros tais como a economia do município que envolve diretamente a assistência médica e infra estrutura básica.

CAPÍTULO 4: CÁLCULO DAS TAXAS DE EMISSÕES DAS FONTES DE POLUIÇÃO

• temperatura (k)

5. concentração dos poluentes ou taxa de emissão .

Tabela 4.1: Identificação e localização das fontes pontuais (Clemente, 2.000)

Fonte	Identificação	Coord, X	Coord, Y	Alt. do terreno (m)
F-01	OC/GC/GR1	280690	7484900	596
F-02	OC/GC	280700	7484940	596
F-03	OC/GC	280700	7484850	596
F-04	OC/GC/GR1	280650	7484900	596
F-05	OC/GC	280640	7484940	596
F-06	OC/GC	280640	7484850	596
F-07	GC/G52	281380	7485470	596
F-08	GC/GR2	281423	7485536	596
F-09	GC	281600	7485460	596
F-10	GC/GR3	281045	7484830	596
F-11	OC/GC/GR1/GR3	280825	7484830	596
F-12	OC/GC	281280	7485000	596
F-13	OC/GC	281280	7484990	596
F-14	OC	281280	7484980	596
F-15	GR4	283593	7482235	552
F-16	GR4	283518	7482272	552
F-17	OC	283480	7481805	552
F-18	OC	283490	7481805	552
F-19	OC	283391	7482408	552
F-20	OC	283401	7482408	552
F-21	OC	283411	7482408	552
F-22	GR5	282300	7477300	600
F-23	OC	281800	7482200	580
F-24	OC	280850	7483350	548
F-25	OC	277500	7482200	570
F-26	OC	277510	7482200	570
F-27	OC	277520	7482200	570
F-28	OC	277530	7482200	570
F-29	OC	277540	7482200	570
F-30	OC	278500	7489200	600
F-31	OC	282550	7481800	570
F-32	OC	282550	7481800	570
F-33	OC	281000	7482600	548
F-34	OC	281000	7482600	548

Nomenclatura:

OC: óleo combustível

GC: gás combustível

GR1: gás residual da corrente 1

GR2: gás residual da corrente 2

GR3: gás residual da corrente 3

GR4: gás residual contendo NO_x

GR5: gás residual contendo SO₂

Estas fontes utilizam no processo de combustão o óleo(OC) e/ou gás combustível (GC) e gases combustíveis provenientes do próprio processo industrial (GP), e gases residuais sem poder calorífico (GR). As fontes F-15, F-16 e F-22 tem emissões de gases residuais de processo (GR), que não passam pelo processo de combustão.

As taxas de emissões dos poluentes foram obtidas por três métodos:

1. amostragem de chaminé quando disponível
2. balanço de massa para dióxido de enxofre e
3. fatores de emissões para óxidos de nitrogênio (U.S.EP.A., 1998-a).

4.4 Taxas de Emissões

a) Emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x)

No passado existiu alguma confusão sobre como representar as emissões de NO_x com um valor numérico visto que ambos NO e NO₂ são emitidos. Convencionou-se que a massa emitida assumindo que todo o NO foi oxidado a NO₂. O motivo desta convenção é que o dióxido de nitrogênio é um gás tóxico e os efeitos do óxido nítrico ainda não são conhecidos. Torna-se conveniente então que para o cálculo da dispersão de poluentes que a máxima concentração possível do total das emissões sejam de NO₂ (Williamson, 1973).

Foi adotado o valor do fator de emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) da tabela 1.3-1 da seção 3 do capítulo 1 do *Compilation of air pollutant emission factors, vol. I*:

Stationary Point and Area Sources (AP-42) (U.S.E.P.A. 1993a), da Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos (U.S.E.P.A.), com a queima de óleo combustível nº 6 em caldeiras com capacidade de queima maior que 100 milhões de BTU/h.

O dado referente ao óleo combustível nº 6 (U.S.E.P.A. 1994), é o que mais se aproxima das características dos óleos combustíveis fornecidos pela Petrobrás OC A1 (óleo combustível A1) e OC A2 (óleo combustível A2), que originam-se de frações residuais das unidades de destilação e de outros processos entre os quais desasfaltação. Outros componentes, denominados diluentes, são misturados ao resíduo para enquadrar a viscosidade dos diferentes tipos de óleos.

Como não foi encontrado na literatura consultada o fator de emissão do NO_x para o processo de combustão do gás de refinaria foi utilizado o mesmo dado das emissões de NO_x geradas a partir da queima do gás natural, que é de 280 lb/10⁶ scf ou 0,00448 Kg/m³ para queima em caldeiras e fornos (U.S.E.P.A., 1998-b).

b) Emissões de dióxido de enxofre (SO₂)

As emissões de óxidos de enxofre (SO_x) são geradas pela combustão de qualquer combustível em caldeiras e fornos que contenham o elemento em qualquer forma, seja ligado a molécula ou no estado elementar.

Similar convenção ao NO_x se aplica quando se representa o fator de emissão para os óxidos de enxofre (SO_x), que inclui o SO₂ e o SO₃. Geralmente assume-se que todo o óxido de enxofre apareça como dióxido de enxofre. Neste caso segundo Williamson (1973), a convenção é uma aproximação muito boa uma vez que todo enxofre contido no combustível é oxidado em 98 a 99% em dióxido de enxofre (SO₂) e o restante em trióxido de enxofre (SO₃). Desta forma, torna-se aceitável e confiável calcular a taxa de emissão do dióxido de enxofre (SO₂) por balanço de massa, pois todo enxofre do combustível é de fato oxidado.

Para calcular as taxas de emissões atmosféricas resultantes da combustão são necessárias as seguintes informações:

1. tipo de combustível queimado em cada fonte;
2. consumo dos combustíveis;

3. propriedades físico-químicas dos combustíveis.

4.5 Cálculo das emissões das fontes de poluição

Nas fontes F-01 a F-14 utilizou-se uma mistura de combustíveis tais como óleos combustíveis, gás combustível e gases residuais de processo.

Das fontes F-01 a F-16 e F-24 a taxa de emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) foi fornecida pelas próprias empresas, sendo que os valores obtidos das fontes , F-8, F-9, F-10, F-11, F-15 e F-16, foram obtidas por amostragem de chaminé e os demais por fatores de emissão. Os fatores de emissão utilizados para as fontes restantes foram baseados conforme procedimento descrito acima (U..S.E.P.A. 1993a).

Para as fontes F-22 e F-24 as taxas de emissões do dióxido de enxofre (SO_2) foram obtidas por amostragem de chaminé, fornecidas pelas próprias empresas.

Das fontes F-17 a F-21, F-23 e F-25 a F-34 as taxas de emissão do dióxido de enxofre (SO_2) foram calculadas por balanço de massa, considerando que o óleo combustível tem 1,18% de enxofre (S).

4.5.1 Cálculo das emissões das fontes de poluição de F-1 a F-14

Nas fontes F-01 a F-14 utilizou-se uma mistura de combustíveis: óleo combustível , gás combustível e gases residuais de processo conforme apresentado na tabela 4.2.

As taxas utilizadas, em cada fonte e tipo combustíveis mostradas na tabela 4.2, foram obtidas fazendo-se as seguintes considerações quanto:

1. Através do banco de dados de processo da unidade, foi possível obter as médias do consumo de óleo e gás combustível dos fornos e caldeiras no período de 1 ano (Outubro de 1999 a Setembro de 2000), visando com isso obter uma representação mais significativa do consumo desses combustíveis, já que considera as sazonalidades do período e a entrada do gás natural.

2. No período de outubro de 1.999 a setembro de 2.000, o gás combustível era uma mistura de 70% de gás de refinaria (proveniente do próprio processo) e 30% de gás natural proveniente da Bolívia.
3. No caso do consumo do GR1 da F-11 foi considerado um valor obtido pela prática operacional da unidade.
4. Vazão média do período considerado (setembro/1999 a outubro/2000).
5. Calculada a partir da vazão de GR3 para a F-11, considerando a proporcionalidade das vazões correspondentes, ou seja, $234533 \times (7200/8500) = 198663 \text{ kg/h}$.

Tabela 4.2: Tipo e consumo de combustíveis com a utilização de gás natural

Fonte	Combustíveis		
	OC (1) (kg/h)	GC (1)(2) (kg/h)	Outros (kg/h)
F-01	632,10	7708,31	3340 (GR1)
F-02	1,00	2924,27	-----
F-03	171,70	2551,98	-----
F-04	480,21	8418,77	3340 (GR1)
F-05	53,77	2398,12	-----
F-06	74,21	2806,55	-----
F-07	-----	12,90	6366 (GR2)
F-08	-----	108,89	11753 (GR2)
F-09	-----	4349,11	
F-10	-----	1247,53	198663 (GR3)(5)
F-11	501,18	1878,73	234533 (GR3) (4) 16400 (GR1) (3)
F-12	3512,92	1129,43	-----
F-13	2753,91	1032,90	-----
F-14	1295,00	1223,27	-----

Para o cálculo das emissões de NO_x destas fontes foram utilizados fatores de emissões. Para o SO₂ apesar da disponibilidade do fator de emissão o cálculo através do balanço de massa é mais preciso devido principalmente as características diferentes da composição e porcentagem de enxofre contida no combustível.

A seção 3 do capítulo 1 do AP-42 (U.S.E.P.A.1993a), que trata dos fatores de emissão de poluentes pela combustão, apresenta o fator de emissão do NO_x para o óleo combustível e para o gás natural mostrados na tabela 4.3, com classificação A para ambos fatores.

Tabela 4.3: Fatores de emissão [2, 3]

Queima de OC em caldeiras e fornos	Queima de GN em caldeiras e fornos	
Parâmetros	Parâmetros	
NO _x (2)	SO ₂ (3)	NO _x (3)
47lb/10 ³ gal ou 5,63 Kg/m ³	0,6 lb/10 ⁶ scf ou 0,0000096 Kg/m ³	280 lb/10 ⁶ scf ou 0,00448 Kg/m ³

OBSERVAÇÕES:

- 1) Para o OC foram adotados os valores referentes ao óleo combustível n° 6 (U.S.E.P.A.1993a),
- 2) Os fatores de emissões são referentes a caldeiras e fornos com capacidade de queima maior que 100 BTU/h,
- 3) O fator de emissões do NO_x foi adotado para os gases combustíveis foi o mesmo valor do gás natural sem considerar os efeitos de maior formação de NO_x causado pela presença do hidrogênio. Isto foi feito devido a não disponibilidade do dado referente a mistura dos gases combustíveis utilizados na queima.

Para o cálculo das emissões de NOx e SO₂ das fontes F-1 a F-14 foram considerados todos os combustíveis integrantes do processo de combustão. A composição química detalhada destes combustíveis são apresentadas na tabela 4.4.

Pode-se notar taxas de SO₂ muito elevadas em algumas correntes de gases residuais de processo, mesmo quando comparadas as emissões provocadas pela queima do óleo combustível. As emissões de amônia embora não consideradas neste estudo tem também uma taxa bastante elevada com aproximadamente 55t/dia.

Tabela 4.4: Propriedades físico-químicas dos combustíveis (Petrobras,2.000)

ÓLEO COMBUSTÍVEL		GÁS COMBUSTÍVEL		OUTROS GASES	
% de S	0,96	massa esp. (kg/m ³)	0,76	Composição Típica do GR1 (%massa)	88,08% de H ₂ O
massa esp. (kg/m ³)	1000	PCS (Kcal/Kg)	11.670		3,85% de H ₂ S
PCS (Kcal/Kg)	10.000	PCI (Kcal/Kg)	10.650		10,07% de NH ₃
PCI (Kcal/Kg)	9.700	Peso molecular	18,31		
Densidade (d20/4)	0,994			Composição Típica do GR2 (%massa)	0,69% de CO ₂
Composição Típica (%massa)	88,21% de carbono	Composição Típica (%massa)	36% de metano		23,81% de H ₂ O
	9,8% de hidrogênio		24% de hidrogênio	Composição Típica do GR3 (% massa)	0,43% de SO ₂
	1,03 %de nitrogênio		15% de eteno		0,46% de H ₂ S
	0,96% de enxofre		14% de etano		66,96% de N ₂
			5,5% de nitrogênio		0,28% de CO
			1,6% de CO		
			1,5% de propeno		
			0,5% de propano		
			0,5% de água		
					10,07% de H ₂ O
					6,13% de CO
					0,56% de O ₂
					0,17% de SO ₂
					0,12% de CH ₄
					0,01% de H ₂
					66,97% de N ₂
					15,97% de CO ₂

A seguir, estão descritos os procedimentos de cálculo das emissões de SO₂ e NO_x para as fonte de F-1 a F-14. Para as fontes de F-15 a F -34 foram utilizados os valores do inventario feito por Clemente (2.000).

a. Cálculo das emissões de NO_x das fontes de poluição F-1 a F-14

Exemplos de cálculo de taxa de emissão de NO_x:

Contribuição do OC no F-1

$$\text{Taxa de emissão} = \frac{\text{cons. de OC}}{\text{massa esp. do OC}} * \text{fator de emissão}$$

$$\text{Taxa de emissão} = \frac{632,10}{1000} * 5,63 = 3,56 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Contribuição do GC no F-1

$$\text{Taxa de emissão} = \frac{\text{cons. de GC}}{\text{massa esp. de GC}} * \text{fator de emissão}$$

$$\text{Taxa de emissão} = \frac{7708,31}{0,76} * 0,00448 = 45,44 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{Taxa de emissão total} = 3,56 + 45,44 = 49,00 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

A tabela 4.5 mostra as taxas de emissão correspondente a queima de cada combustível e a de emissão total de NOx para as fonte. de F-1 a F1-4.

Os valores das taxas das fontes: F-8, F-9, F-10 e F-11 assinaladas com “*” foram obtidos por amostragem de chaminé e utilizados no banco de dados do modelo ISCST3. Para se obter os totais das taxas calculados a partir dos fatores de emissão basta somar nas colunas as respectivas contribuições de cada combustível.

Tabela 4.5: Taxa de emissão dos óxidos de nitrogênio (NOx)

FONTE	Contribuição do OC				Contribuição do GC				Emissão total de NOx (kg/h)	Emissão total de NOx (g/s)
	Consumo (kg/h)	Massa especif (kg/m ³)	Fator de emissão (kg/m ³)	Taxa de emissão (kg/h)	Consumo (kg/h)	Massa especif. (kg/m ³)	Fator de emissão (kg/m ³)	Taxa de Emissão (kg/h)		
F-1	632,10	1000	5,63	3,56	7708,31	0,76	0,00448	45,44	49,00	13,61
F-2	1,00	1000	5,63	0,01	2924,27	0,76	0,00448	17,24	17,25	4,79
F-3	171,70	1000	5,63	0,97	2551,98	0,76	0,00448	15,04	16,01	4,45
F-4	480,21	1000	5,63	2,70	8418,77	0,76	0,00448	49,63	52,33	14,54
F-5	53,77	1000	5,63	0,30	2398,12	0,76	0,00448	14,14	14,44	4,01
F-6	74,21	1000	5,63	0,42	2806,55	0,76	0,00448	16,54	16,96	4,71
F-7	-----				12,90	0,76	0,00448	0,08	0,22	0,06
F-8	-----				108,89	0,76	0,00448	0,64	1,79*	0,50
F-9	-----				4349,11	0,76	0,00448	25,64	24,80*	6,89
F-10	-----				1247,53	0,76	0,00448	7,35	109,28*	30,36
F-11	501,18	1000	5,63	2,82	1878,73	0,76	0,00448	11,07	37,54*	10,43
F-12	3512,92	1000	5,63	19,78	1129,43	0,76	0,00448	6,66	26,44	7,34
F-13	2753,91	1000	5,63	15,50	1032,90	0,76	0,00448	6,09	21,59	6,00
F-14	1295,00	1000	5,63	7,30	1223,27	0,76	0,00448	7,21	14,51	4,03

b. Cálculo das emissões de SO₂ das fontes de poluição F-1 a F-14

As taxas de emissão de dióxido de enxofre (SO₂) foram determinadas por balanço de massa. Existem dados de amostragem de chaminé para as fontes, F-08, F-09 e F-11. Porém na F-11 foi considerado o valor calculado pelo balanço de massa.

Exemplo de cálculo de taxa de emissão de SO₂ na F-1:

- Contribuição do OC no F-1

$$\text{Taxa de emissão} = \text{cons. de OC} * \frac{\text{teor de S no OC}}{100} * \text{rel. est.}$$

$$\text{Taxa de emissão} = 632,10 * \frac{0,96}{100} * 2 = 12,14 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

- Contribuição do GC no F-1

$$\text{Taxa de emissão} = \text{Consumo de GC} * \% \text{ de S no GC} * \text{rel. Estequiométrica}$$

$$\text{Taxa de emissão} = 7.708,31 * 0,01\% * 1,88 = 1,45 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

- Contribuição do GR1 no F-1

$$\text{Taxa de emissão} = \text{vazão de Gás Ácido} * \% \text{ de H}_2\text{S na composição} * \text{rel. est.}$$

$$\text{Taxa de emissão} = 3340 * 3,85\% * 1,88 = 241,75 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{Taxa de emissão total} = 12,14 + 1,45 + 241,75 = 255,34 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Exemplo de cálculo de taxa de emissão de SO₂ na F-10:

- Contribuição de GR3 na F –10

Este cálculo é feito a partir da vazão de GR3 para a F-11, considerando a proporcionalidade das vazões das cargas correspondentes, ou seja:

$$234.533 \times (7.200/8.500) = 198.663 \text{ kg/h.}$$

$$\text{Taxa de emissão} = 198.663 \times 0,17\% = 337,73 \text{ kg/h}$$

- Contribuição de GC na F –10

$$\text{Taxa de emissão} = 1.246,53 \times 0,01\% \times 1,88 = 0,23 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{Taxa total de emissão} = 337,73 + 0,23 = 337,96 \text{ kg/h}$$

As seguintes observações foram consideradas para o cálculo das taxas de emissões de SO₂ destas fontes:

1. Os fornos F-7 e F-8 são fornos incineradores de correntes gasosas contendo gases reduzidos de enxofre. A emissão do F-7 foi calculada com base na emissão do F-8 (medida por amostragem em chaminé) proporcionalmente às produções de enxofre das respectivas unidades (8 t/d para a F-7 e 67,8 t/d para a F-8). Para o cálculo das emissões da F-7 foi utilizado o valor obtido da F-8 pela amostragem de chaminé, subtraída a contribuição do GC. Em seguida fez-se a proporção entre os valores dos correntes de gás residual correspondente somado da contribuição do GC da fonte F-7.

2. (*) taxas obtidas por amostragem de chaminé
3. No caso do OC o RE é igual a 2 devido a divisão do peso molecular do SO_2 pelo peso atômico do S;
4. No caso do GR1 o RE é igual a 1,88 referente a proporção do peso molecular do SO_2 pelo peso molecular do H_2S ;
5. A proporcionalidade entre as caldeiras F-11 e F-10 foi calculada em termos de carga das unidades no período considerado;
6. A vazão de H_2S dos fornos F-1 e F-4 foi calculada por balanço de massa com base no enxofre contido no GR1
7. A porcentagem de enxofre contida no GR2 queimado na F-8, do GR3 queimado na F-10 e F-11 e do GR1 queimado na F-11 também foram calculados por balanço de massa, apesar de existir um valor obtido por amostragem de chaminé.
8. A porcentagem de enxofre utilizada para o cálculo das emissões de SO_2 foi de 0,01% de gás sulfídrico em massa constante da análise do gás combustível uma vez que ele está presente em 70% em massa.

A tabela 4.6 mostra as taxas de emissão correspondente a queima de cada combustível e a taxa de emissão total de SO_2 para cada fonte de F-1 a F-14.

Tabela 4.6: Taxa de emissão do dióxido de enxofre (SO₂) em kg/h

FONTES	Contribuição do OC				Contribuição do GC					Contribuição dos outros gases				Emissão total de SO ₂ (kg/h)
	Cons. OC (kg/h)	Teor de S no OC (%mas)	RE	TE (kg/h)	Cons. GC (kg/h)	Massa sp. de GC (kg/m ³)	Teor de S no GC (%mas)	RE	TE (kg/h)	Outros (kg/h)	% (m/m)	RE	TE (kg/h)	
F-1	632,10	0,96	2	12,14	7708,31	0,76	0,01	1,88	1,45	3340	3,85	1,88	241,75	255,34
F-2	1,00	0,96	2	0,02	2924,27	0,76	0,01	1,88	0,55					0,57
F-3	171,70	0,96	2	3,30	2551,98	0,76	0,01	1,88	0,48					3,33
F-4	480,21	0,96	2	9,22	8418,77	0,76	0,01	1,88	1,58	3340	3,85	1,88	241,75	252,55
F-5	53,77	0,96	2	1,03	2398,12	0,76	0,01	1,88	0,45					1,48
F-6	74,21	0,96	2	1,42	2806,55	0,76	0,01	1,88	0,53					1,95
F-7	—				12,90	0,76	0,01	1,88	2,43x10 ⁻³	6.366 do GR2	Ver tabela 4.3		109,80	109,80
F-8	—				108,89	0,76	0,01	1,88	0,02	11.753 do GR2	Ver tabela 4.3		202,74	294,3(*)
F-9	—				4349,11	0,76	0,01	1,88	0,82					7,90(*)
F-10					1247,53	0,76	0,01	1,88	0,23	198.663 do GR3			337,73	337,96
F-11	501,18	0,96	2	9,62	1878,73	0,76	0,01	1,88	0,35	234.533 do GR3 16.400 do GR1	0,17 3,85	1,88	398,71 1.187,03	484,4(*) 1.595,74
F-12	3512,92	0,96	2	67,45	1129,43	0,76	0,01	1,88	0,21					67,66
F-13	2753,91	0,96	2	52,88	1032,90	0,76	0,01	1,88	0,19					53,07
F-14	1295,01	0,96	2	24,86	1223,27	0,76	0,01	1,88	0,23					25,09

Nomenclatura:

TE = taxa de emissão (kg/h)

RE = relação estequiométrica de formação de SO₂

Prop. = proporcionalidade entre unidades (em termos de carga ou produção)

4.5.2 Cálculo das emissões das fontes de poluição F-15 a F-34

Neste item os valores apresentados foram calculados com base nos dados obtidos no inventário das emissões das fontes industriais do município de Paulínia realizado por Clemente (2.000).

a - Cálculo das emissões de NOx das fontes de poluição de F-15 A F-34

Os valores da emissão de NOx estão mostrados na tabela 4.7 :

Tabela 4.7: Taxa de emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) das fontes F-15 a F-34

Fonte	Tipo de Combustível	Consumo de Combustível (kg/h)	Massa Específica (g/l)	Fator de Emissão (kg/kg)	Taxas de Emissões (kg/h)	Taxas de Emissões (g/s)
F-15	Gás					21,84*
F-16	Gás					11,20*
F-17	Óleo	3810	1017	0,0055	20,96	5,82
F-18	Óleo	5760	1017	0,0055	31,68	8,80
F-19	Óleo	3900	1017	0,0055	21,45	5,96
F-20	Óleo	2800	1017	0,0055	15,40	4,28
F-21	Óleo	1200	1017	0,0055	6,60	1,83
F-23	Óleo	66	1017	0,0055	0,36	0,10
F-24	Óleo			0,0055	0,00	1,36*
F-25	Óleo	195	1017	0,0055	1,07	0,30
F-26	Óleo	268	1017	0,0055	1,47	0,41
F-27	Óleo	390	1017	0,0055	2,15	0,60
F-28	Óleo	268	1017	0,0055	1,47	0,41
F-29	Óleo	1462	1017	0,0055	8,04	2,23
F-30	Óleo	246,4	1017	0,0055	1,36	0,38
F-31	Óleo	480	1017	0,0055	2,64	0,73
F-32	Óleo	260	1017	0,0055	1,43	0,40
F-33	Óleo	90	1017	0,0055	0,50	0,14
F-34	Óleo	90	1017	0,0055	0,50	0,14

OBSERVAÇÕES:

1. (*) valores obtidos por amostragem de chaminé.
2. As fontes F-15 e F-16 a emissão do (NO_x) originou-se do processo.
3. Das fontes F-17 a F-34 a emissão do (NO_x) originou-se da queima de óleo combustível em caldeiras.
4. Demais valores obtidos através de fatores de emissão

b - Cálculo das emissões SO₂ das fontes de poluição de F-17 a F-34

Nestes cálculos a porcentagem de enxofre contida no combustível de acordo com Clemente (2000), era igual a 1,18% em massa conforme dados fornecidos pelas empresas que utilizavam estes combustíveis. Os resultados destes cálculos estão mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8- Taxa de emissão do dióxido de enxofre (SO₂) das fontes F-17 a F-34

Fonte	Tipo de Combustível	Consumo de Combustível		%S	Estequiometria	Emissões (g/s)
		kg/h	g/s			
F-17	Óleo	3810	1058,33	1,18	2	24,98
F-18	Óleo	5760	1600	1,18	2	37,76
F-19	Óleo	3900	1083,33	1,18	2	25,57
F-20	Óleo	2800	777,78	1,18	2	18,36
F-21	Óleo	1200	333,33	1,18	2	7,87
F-22	Gás Residual	48367	13435,28			8,82*
F-23	Óleo	66	18,33	1,18	2	0,43
F-24	Óleo					4,01*
F-25	Óleo	195	541,67	1,18	2	1,27
F-26	Óleo	268	744,44	1,18	2	1,75
F-27	Óleo	390	1083,33	1,18	2	2,55
F-28	Óleo	268	744,44	1,18	2	1,75
F-29	Óleo	1462,	406,11	1,18	2	9,58
F-30	Óleo	246	684,44	1,18	2	1,61
F-31	Óleo	480	1333,33	1,18	2	3,14
F-32	Óleo	260	722,22	1,18	2	1,70
F-33	Óleo	90	250,00	1,18	2	0,59
F-34	Óleo	90	250,00	1,18	2	0,59

OBSERVAÇÕES

1. (*)Valores obtidos por amostragem de chaminé
2. Neste casos a porcentagem de enxofre contida no combustível considerada foi de 1,18% (informação disponibilizada pelas Empresas)

3. SO₂ emitido pela fonte F-22 não tem como origem a queima de combustível, é uma gás residual de processo.

4.6 Utilização do Gás Natural em Paulínia

O Governo Federal tem como meta elevar a participação do gás natural dos atuais 3% para 12% até 2010. Para isso, diversos esforços estão sendo feitos, como a privatização do setor elétrico e a promulgação da lei 9.478 (M.ME. a), que, entre outras determinações, redefiniu a política energética nacional e instituiu o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP).

O término do gasoduto Bolívia-Brasil representa um grande avanço no fornecimento de gás natural no país, com capacidade máxima de transportar até 30 milhões m³ diariamente. O Ministério de Minas e Energia criou o Programa Prioritário de Termelétricidade 2000-2003 (M.ME. b), decreto nº 3.371) com a finalidade de aumentar o abastecimento de energia no país. De acordo com o projeto, seriam criadas 56 usinas termelétricas até 2003, com capacidade de produzir cerca de 20 mil MW.

Portanto como já mencionado anteriormente o abastecimento com gás natural nos volumes disponibilizados pelo gasoduto na região de Paulínia proporciona novas perspectivas de aplicação. Para o presente estudo é possível então admitir vários cenários de utilização, tais como substituição do combustível atual e a inclusão de novas fontes em diferentes locais na área de estudo.

4.6.1 Cenários Possíveis

Com base nas estimativas emissões e dispersão dos poluentes calculadas pode-se avaliar os impactos causados ao meio ambiente. Esta condição de emissões de poluentes atmosféricos Apresentado no item anterior e seus impactos será chamada de cenário referência ao qual serão comparadas todas as possíveis mudanças dos novos cenários, descritos a seguir:

Os novos cenários contemplam as seguintes situações:

1. inclusão de uma termelétrica para geração energia elétrica de 630MW (loais de instalação T_1 ($X_1 = 281470$, $Y_1 = 7484260$), T_2 ($X_2 = 284.000$, $Y_2 = 7486.000$) e T_3 ($X_3 = 286.000$ e $Y_3 = 7488.000$), e as demais fontes com as emissões do cenário referência.
2. substituição das fontes F-17 a F-21 que utilizam óleo combustível pelo sistema de cogeração a gás natural e as demais fontes com as emissões atuais.
3. substituição das fontes F-17 a F-21 que utilizam óleo combustível pelo sistema de cogeração a gás natural, substituição do óleo combustível por gás natural nas fontes F-23 a F-34 e as fontes de 1 a 14 com as emissões atuais.
4. substituição das fontes F-17 a F-21 que utilizam óleo combustível pelo sistema de cogeração a gás natural, substituição do óleo combustível por gás natural nas fontes F-23 a F-34, a instalação de uma termelétrica para geração energia elétrica de 630MW (local de instalação T_1 ($X_1 = 281470$, $Y_1 = 7484260$), e as fontes de 1 a 14 com as emissões atuais.

Para os cenários os seguintes cálculos foram necessários para se estimar as quantidades de gás natural utilizadas na substituição do óleo combustível e das emissões de poluentes.

4.6.2 Cálculos das taxas de emissões na utilização do Gás Natural

Para cada cenário foram feitos cálculos e considerações para se estimar o consumo de combustível conforme mostrado abaixo:

a- Instalação de uma termelétrica para geração energia elétrica de 630MW

Os valores utilizados para simular a adição da termelétrica são foram baseados no Estudo de Impacto Ambiental e respectivo Relatório de Impacto ao Meio Ambiente, elaborado para o licenciamento ambiental da Termelétrica do Planalto Paulista - TPP.

Porém para o cálculo da taxa de emissão do SO_2 não foi utilizado o valor especificado 2,85g/s.

O valor utilizado foi calculado com base no limite máximo de enxofre (S) total contido no gás natural que é de 110mg/Nm³.

Então a taxa de emissão de SO_2 calculada a partir do consumo nominal de combustível do projeto que é de 3.000.000m³/dia (125.000m³/h) é de:

$$125.000 \text{ m}^3/\text{h} \times 110\text{mg}/\text{Nm}^3 = 3,82\text{g/s de S}$$

Sendo a relação estequiométrica da reação de oxidação do enxofre:

$$\text{SO}_2/\text{S} = 2$$

Tem-se que :

$$\text{taxa de emissão de SO}_2 = 3,82 \times 2 = 7,64\text{g/s}$$

A localização da termelétrica em termos de coordenadas globais é: X = 281470 e Y = 7484260

Tabela 4.9 Dados operacionais da termelétrica. (EIA Rima TPP,1.999)

Consumo de combustível (m ³ /h)	125.000
Vazão dos gases (1000kg/h)	1.573,9
Temperatura dos gases na chaminé (°K)	357,75
Altura de chaminé (m)	38,1
Velocidade do gás (m/s)	18,14
Diâmetro de chaminé (m)	5,60
NO _x (g/s)	30,0
SO ₂ (g/s)	2,85 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ valor especificado para a taxa de emissão

b- Substituições das Fontes F-17 a F-21 que utilizam Óleo Combustível pelo Sistema de Cogeração a Gás Natural

As fontes F-17 a F-21 cujos consumos de óleo combustível e emissões de NO_x e SO₂ estão nas tabelas 4.7 e 4.8 respectivamente, seriam substituídas por um sistema de cogeração com consumo previsto de gás natural de 960.000 m³/dia ou 40.000 m³/h.

Este cenário foi considerado uma vez que já houve a proposição da empresa responsável por estas fontes de fazer esta alteração de processo gerador de energia.

Este sistema de cogeração além de substituir todas as fontes F-17 a F-21 produziria um excedente de energia elétrica que poderia ser vendido as concessionárias do setor. O combustível deste sistema seria o gás natural fornecido pela Comgás, oriundo principalmente da Bolívia. Este sistema poderia funcionar também com outros combustíveis como querosene e óleos destilados leves (diesel).

A localização da Central de Cogeração quanto às coordenadas geográficas seria:

Latitude: 22°45'22"S e

Longitude: 47°06'29"W

As emissões para a atmosfera seriam provenientes da queima de gás natural nas turbinas e os principais poluentes gerados seriam os óxidos de nitrogênio e enxofre e o monóxido de carbono. Estes poluentes seriam lançados para atmosfera através de duas chaminés metálicas com alturas previstas de 25 e 35 metros.

De acordo com o projeto o NO_x lançado teria emissão controlada não superior a 25ppmv com 15% de O₂ em base seca (51,0 mg/Nm³), totalizando 330 t/ano.

As estimativas das emissões de SO₂ foram calculadas com base na porcentagem de enxofre contida no gás natural que é no máximo de 110mg/Nm³ de acordo com as especificações técnicas do gás para consumo - editadas pela resolução N ° 17/87, emitida pelo antigo Conselho Nacional do Petróleo em 1/12/87.(Brasil, 1987).

Cálculo da emissão de NO_x :

As emissões são baseadas na saída da caldeira de recuperação de vapor A (HRSG - heat recovery steam generator), onde entram os gases quentes da saída da turbina:

$$\text{Vazão dos gases (chaminé): } 40,0 \text{ m/s} \times [\pi \cdot (3,8/2)^2] = 453,65 \text{ m}^3/\text{s}$$

Corrigindo para as condições normais de temperatura:

$$453,65 \text{ m}^3/\text{s} / 459 = \text{Vazão corrigida} / 298,15$$

$$\text{Vazão corrigida} = 294,67 \text{ Nm}^3/\text{s}$$

$$\text{NO}_x \text{ emitido} = 294,67 \text{ Nm}^3/\text{s} \times 51 \text{ mg/Nm}^3 = 15,03 \text{ g/s}$$

Tabela 4.10: Dados operacionais da termelétrica (RAP Energy Works, 2000)

Consumo de combustível (m ³ /h)	40.000,00	
Vazão dos gases (m ³ /seg)	208,03	
Parâmetros do HRSG	HRSG A	HRSG B
Temperatura dos gases na chaminé (°K)	459	450
Altura de chaminé (m)	35	25
Velocidade do gás na chaminé (m/s)	40,0	12,7
Diâmetro de chaminé (m)	3,8	3,0
NO _x (g/s)	15,03	3,05
SO ₂ (g/s)	2,04	0,42

c- Substituição do óleo combustível das fontes F-23 a F-34 pelo Gás Natural

Como já mencionado no Capítulo 2 a composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem. Além dos hidrocarbonetos fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como o CO_2 , N_2 , H_2S , H_2O , HCl , CH_3OH e impurezas mecânicas.

Para adquirir as características comerciais desejadas o gás natural bruto passa por tratamento em uma unidade de processamento de gás natural – UPGN, que efetua a retirada de impurezas e a separação dos hidrocarbonetos pesados. Sendo assim, o gás natural comercializado é composto basicamente por metano e as quantidades de etano e propano presentes são apenas suficientes para elevar o poder calorífico e alcançar o valor desejado. No caso do gás natural utilizado na região de Pualínia é fornecido pela Comgás e possui as propriedades físico-químicas mostradas na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Propriedades Físico-químicas do Gás Natural (Comgás, 2.000)

Propriedades	Média
Poder Calorífico Superior (kcal/Nm^3)	9.958
Poder Calorífico Inferior (kcal/Nm^3)	8.993
Densidade Relativa (ar = 1)	0,602
Massa Molecular Aparente (g/mol)	17,367
Relação Gás/Ar (m^3/m^3)	1/9,96
Velocidade de Chama (cm/seg) ($\text{H}_2 = 346\text{cm/s}$)	49,4
Limite de Inflamabilidade Superior (%gás no ar)	14,9
Limite de Inflamabilidade Inferior (%gás no ar)	4,8

Os consumos de gás natural e as emissões de NO_x e SO₂ provenientes da combustão do gás natural mostrados na tabela 4.12.

A principal consideração feita para a substituição do óleo combustível para o gás natural foi referente ao cálculo do consumo do gás natural.

Pois apesar das diferentes características de chama, relação ar/combustível etc, o cálculo do consumo de gás natural foi baseado no consumo horário do óleo combustível multiplicado pelo poder calorífico superior do óleo combustível dividido pelo poder calorífico superior do gás natural.

O poder calorífico utilizado para o óleo combustível foi de 10.000 kcal/kg.

O poder calorífico utilizado para o gás natural foi de 12.738 kcal/kg (EIA RIMA TPP, 1.999) ou 9.958 kcal/Nm³ (Comgas - <http://www.comgas.com.br/gascomp.htm> - disponível dia 22/11/2000), mostrados na tabela 4.11

Tabela 4.12: Consumo de gás natural e taxas de emissões de NO_x e SO₂

Fontes	Consumo (Kg/h)	Energia Gerada (kcal)	Consumo equivalente em GN (Kg/h)	Consumo equivalente em GN (m ³ /h)	Emissões de NO _x ⁽²⁾ (g/s)	R E	Emissões de SO ₂ ⁽³⁾ (g/s)
F-22							8,82 ⁽¹⁾
F-23	66	6,6x10 ⁵	51,8	66,3	0,08	2	0,0041
F-24	783,54 ⁽⁴⁾	78,35x10 ⁵	615,12	786,84	0,98	2	0,0481
F-25	195	1,95x10 ⁷	1531,0	1.958,2	0,24	2	0,0120
F-26	268	2,68x10 ⁷	2104,0	2691,3	0,33	2	0,0164
F-27	390	3,9x10 ⁷	3061,7	3.916,4	0,49	2	0,0239
F-28	268	2,68x10 ⁷	2104,0	2.691,3	0,33	2	0,0164
F-29	1462	1,462x10 ⁷	1.447,7	1468,2	1,83	2	0,0897
F-30	246,4	2,464x10 ⁷	1934,4	2.474,4	0,31	2	0,0151
F-31	480	4,8x10 ⁷	3768,3	4.820,2	0,60	2	0,0295
F-32	260	2,6x10 ⁷	2041,1	2.611,0	0,32	2	0,0160
F-33	90	9,0x10 ⁶	706,5	903,8	0,11	2	0,0055
F-34	90	9,0x10 ⁶	706,5	903,8	0,11	2	0,0055

OBSERVAÇÕES :

1 - esta emissão não é resultante da queima de combustível (valor obtido por amostragem - gás residual de processo)

2- fator de emissão de NOx para o gás natural: 280 lb/10⁶scf ou 4,48x10⁻³ kg/m³. (tabela 1.4-1 emission factors for nitrogen oxides (NOx) and carbon monoxide (CO) from natural gas combustion (emission factor documentation for AP-42 section 1.4 natural gás combustion)

3- balanço de massa para o SO₂: utilizado o valor máximo de enxofre contido no gás natural igual a 110mg/Nm³ de acordo com as especificações técnicas do gás para consumo - editadas pela resolução N ° 17/87 emitida pelo antigo Conselho Nacional do petróleo em 1/12/87.

4- para o cálculo do consumo de óleo combustível e do gás natural da F-24 utilizou-se o valor de amostragem de chaminé da emissão de SO₂ e a porcentagem em massa do H₂S do óleo igual a 0,98% em massa. Onde obtém-se

emissão (amostragem de chaminé) = 4,01g/s

razão estequiométrica da reação = 1,88

quantidade de H₂S consumido = 4,01/1,88 = 2,13 g/s

quantidade de óleo consumido = 2,13/0,98% = 217,85 g/s ou 783,54 kg/h

substituindo pelo gás natural = 638 kg/h ou 786 m³/h

As principais características do processo de combustão das fontes também foram mantidas nas mesmas condições da utilização do óleo combustível devido falta destes dados tais como o volume de ar injetado para a queima do óleo combustível e portanto a velocidade dos gases de exaustão foi utilizado o mesmo valor..

As temperaturas de saída das chaminés foram consideradas as mesmas do óleo combustível

O fator de emissão do NOx utilizado para o cálculo das taxas para o gás natural está no documento Emission Factor Documentation For Ap-42 Section 1.4 Natural Gas Combustion. Os fatores são referentes a caldeiras e fornos com capacidade de queima maior que 100 BTU/h (U.S.E.P.A.1993a).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Capítulo 5: Resultados e discussões

Este capítulo está dividido em duas partes. Na primeira parte são mostrados os resultados obtidos pelo modelo de dispersão ISC3 nos cenários definidos no capítulo anterior. Estes possíveis cenários foram idealizados com base na conclusão das obras do gasoduto e início do fornecimento do Gás Natural para os projetos que poderão utilizar este combustível na região de Paulínia, como no caso das fontes F1 a F14. Para estas fontes, em todos os cenários, foi considerado a condição inicial da utilização do gás natural que na composição do gás combustível representava 50%. Nos cenários 1 e 2 considerou-se a implantação das termelétricas que constaram no plano emergencial do Ministério de Minas e Energia (M.M.E). Embora alguns destes projetos tenham sido definitivamente cancelados como é o caso da TPP, redirecionados para outras regiões como a DSG Mineração e redimensionados como o da Energy Works, tais cenários foram mantidos, pois tais possibilidades de emissões desta magnitude ainda existem com a disponibilidade do gás e o crescimento e a diversificação das atividades industriais nesta área. O cenário 3 contempla a utilização do gás natural em todas as fontes do inventário, embora não tenham sido consideradas as fontes F1 a F14 com utilização em 100% com gás natural. Por último, o cenário 4 apresenta as mesmas condições do cenário 3 em termos de emissões e combustível utilizado, porém, acrescido a termelétrica apresentada no cenário 1.

Na segunda parte o impacto na qualidade do ar causado pelas fontes consideradas foi analisado em receptores discretos de cada cenário para se obter uma avaliação de como as alterações nas taxas de emissões modificam no ar ambiente a concentração dos poluentes. Nas áreas mais densamente habitadas da região considerada, foram escolhidos quatorze pontos discretos: sete na região central de Paulínia e sete no Bairro João Aranha. Desta forma, pode-se ter uma noção se as modificações propostas trarão ou não benefícios a população.

Todos resultados apresentados para os poluentes NO_x e SO₂ são discutidos com base nos padrões nacionais de qualidade do ar definidos através do Decreto Estadual nº8468/76 e da Resolução CONAMA n.º 3, de 28/06/90 (BRASIL, 1990), que estabelece padrões de qualidade de ar, os quais se ultrapassados poderão afetar a saúde, a segurança e o bem estar da população, bem como ocasionar danos a flora e fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Esta resolução define padrões primários e secundários da

qualidade do ar para os parâmetros: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. A resolução estabelece também que a monitorização da qualidade do ar é atribuição do Estado.

5.1 Apresentação dos resultados preditos pelo modelo de dispersão ISCST3

A modelagem matemática é uma das ferramentas ou critérios recomendados pelos órgãos de controle ambiental nacionais e internacionais para a determinação das concentrações atmosféricas de poluentes emitidos por fontes pontuais (chaminés), fontes áreas (lagoas de decantação) fontes linha (rodovias).

Como descrito no capítulo 2, a aplicação do modelo de dispersão ISCST3 requer inicialmente as informações das fontes de emissão consideradas no estudo conforme mostrado na tabela 5.2 para o cenário referência. Além disso a região de estudo deve ser definida numa grade ou “*grid*” em coordenadas cartesianas ou polares. Neste estudo utilizou-se uma grade cartesiana uniforme de 25kmx25km. O ponto inicial da grade foi $X = 270000$ E $Y = 7470000$ (coordenadas UTM), com pontos de intersecção em X,Y a cada 500m totalizando desta forma 2500 pontos. Para se caracterizar a topografia da região foi necessário a inserção da altura do terreno em relação ao nível do mar para cada ponto da grade. Portanto, foi utilizada a seguinte aproximação na topografia conforme mostrada na figura 5.1: rio Atibaia e terrenos próximos altura de 550m, terreno adjacente as margens do rio altura de 570m e demais áreas a altura é de 600m.

O ISCST3 requer dados meteorológicos horários do local tais como: temperatura ambiente, direção e velocidade do vento, altura de mistura e classe de estabilidade. Os três primeiros dados foram fornecidos pela estação automática da empresa Rhodia Brasil Ltda.

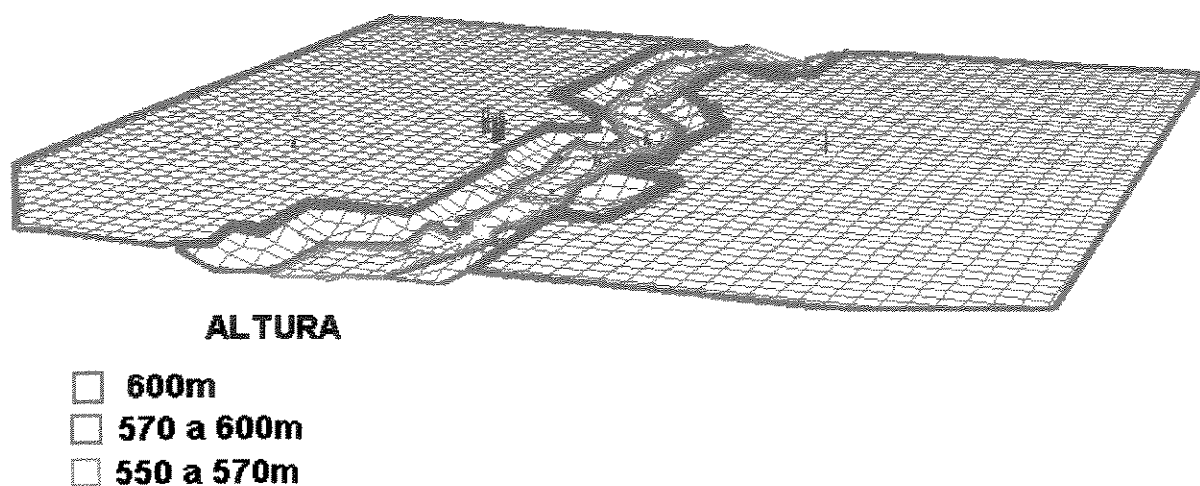


Figura 5.1: Topografia simplificada da área de estudo

Para calcular a variável classe de estabilidade é necessário utilizar a classe de estabilidade de Pasquill mostrada na tabela 5.1, que relaciona a velocidade do vento com radiação solar e cobertura de nuvens.

Para o período noturno, podemos considerar que:

- cobertura de nuvens no céu menor a 40%, para os meses de Março a Novembro, pois são os meses com baixa taxa de precipitação pluviométrica na região de Paulínia;
- cobertura de nuvens no céu maior do que 50%, para os meses de Dezembro, Janeiro e Fevereiro, pois são os meses com alta taxa de precipitação pluviométrica na região de Paulínia.

As classes de estabilidade de Pasquill são definidas como: A, muito instável; B, instável; C, levemente instável; D, neutra; E, levemente estável e F, estável.

Para o cálculo da variável altura de mistura rural e urbana utilizou-se dados da sonda acústica do aeroporto de Congonhas no período de 1992 a 1995, já que a região de Paulínia não dispõe de dados de perfil térmico para o cálculo da distribuição e frequência

das inversões térmicas. Entretanto, considerando-se a extensão do raio de atuação do anticiclone (1000Km), conclui-se que a região de Paulínia está inserida sobre seus efeitos.

Tabela 5.1: Classe de estabilidade de Pasquill que relaciona velocidade do vento, radiação solar e cobertura de nuvens (Zannetti, 1.990)

Velocidade do vento (m/s)	Radiação solar no período diurno			Cobertura de nuvens no período noturno	
	forte	moderada	leve	> 50% de nuvem	< 40% de nuvem
<2	A	A	B	F	F
2-3	A	B	C	E	F
3-5	B	B	C	D	E
5-6	C	C	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

Como os dados fornecidos são apresentados em porcentagem de ocorrência para todas os intervalos foi utilizado a altura de 100m para os meses de maio a novembro referente a faixa de 0-200m.

É importante salientar que o modelo matemático empregado prediz valores conservadores de máximas médias de curto período podendo ser várias vezes superior ao valor real observado. Este fato tem de ser levado em consideração na análise dos resultados.

No caso dos óxidos de nitrogênio, os dados de emissões considerados representam a soma de monóxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Considerando que o monóxido de nitrogênio oxida-se na atmosfera a dióxido de nitrogênio e que o padrão de qualidade do ar leva em conta somente este último, as concentrações de NO_x obtidas foram consideradas como sendo de NO_2 , para efeito de comparação com os limites legais. O impacto desta consideração é que os resultados obtidos são mais conservadores uma vez que nem todo monóxido de nitrogênio é oxidado à dióxido de nitrogênio nas regiões mais próximas do ponto de emissão dos poluentes.

Duas considerações merecem ser feitas a respeito das máximas médias horárias e diárias. Em primeiro lugar quanto a tendência do modelo ISCST3 de ser conservador em relação às máximas médias de curto período, podendo ser 2, 3 ou mais vezes superior ao

observado. Em segundo lugar, foi considerada uma altura de mistura de 100m para os meses de maio a novembro, aumentando a possibilidade de ocorrência de máximas com valores elevados.

A seguir são discutidos os resultados obtidos para cada cenário em termos de efeitos das emissões sobre a qualidade do ar em função da distância das fontes. Para esta análise serão considerados as curvas de isoconcentração dos óxidos de enxofre e nitrogênio

5.1.1 Apresentação dos Cenários

5.1.2 Cenário Referência:

Neste cenário foram utilizados as emissões das fontes F-1 a F-34, constantes da tabela 5.2 cujas localizações podem ser observadas na figura 5.2. Este cenário será utilizado como comparação com as situações propostas neste estudo pois representa a melhor aproximação em termos de emissões com o que ocorre nesta região.

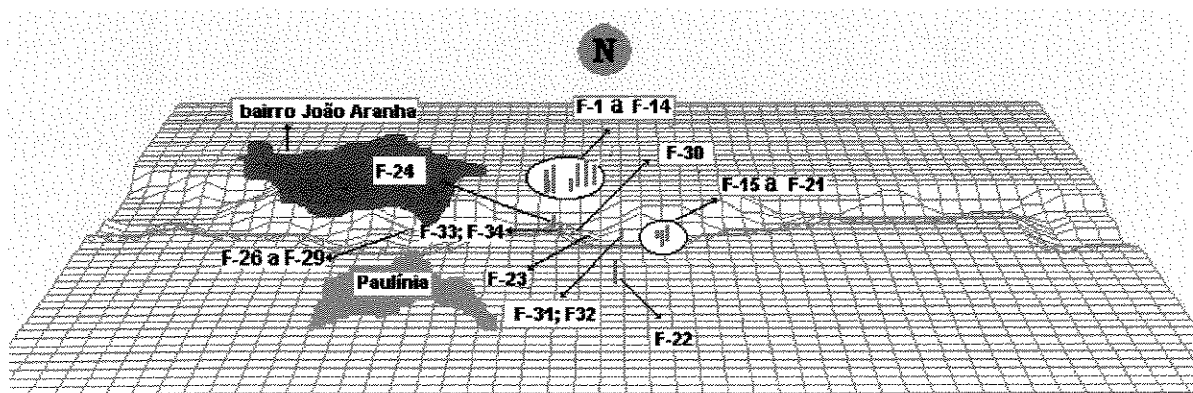


Figura 5.2: Localização das fontes existentes

Acredita-se que os totais das emissões de SO_2 e NO_x das fontes inventariadas, representam mais do que 95% das emissões industriais destes poluentes na região.

A denominação “bairro João Aranha” foi utilizada pois é o maior centro populacional deste local porém a região engloba vários outros bairros como Jardim Leonor,

Alto de Pinheiros, São Domingos, CDHU entre outros. Da mesma forma na região central não foram identificados os bairros que a ela pertencem.

Tabela 5.2: Dados das fontes pontuais – Cenário Referência

Fontes	Taxa de emissão (g/s)				Temp. (k)	Diâm. (m)	Vel. (m/s)	Altura (m)
	SO ₂	%	NO _x	%				
F-1	70,93	7.17	13,61	7.61	466	3,74	5,68	61,0
F-2	0,16	0.02	4,79	2.68	465	1,58	10,41	62,0
F-3	0,93	0.09	4,45	2.49	467	1,58	5,71	62,9
F-4	70,15	7.09	14,54	8.13	466	3,74	5,91	61,0
F-5	0,41	0.04	4,01	2.24	448	2,00	4,90	61,0
F-6	0,54	0.05	4,71	2.63	462	2,59	3,45	61,0
F-7	32,27	3.26	0,06	0.03	923	1,32	5,69	45,7
F-8	81,75	8.26	0,5	0.28	1023	1,30	11,30	65,0
F-9	2,19	0.22	6,89	3.85	591	2,70	9,68	73,0
F-10	93,88	9.49	30,36	16.98	543	3,05	16,01	61,0
F-11	443,24	44.80	10,43	5.83	463	3,70	12,21	80,0
F-12	18,79	1.90	7,34	4.10	463	2,00	11,71	35,0
F-13	14,74	1.49	6,0	3.35	463	2,00	11,71	35,0
F-14	6,97	0.70	4,03	2.25	463	2,00	11,71	35,0
F-15	0,00	0.00	21,84	12.21	342	1,43	22,00	40,0
F-16	0,00	0.00	11,20	6.26	300	0,80	20,00	25,0
F-17	24,98	2.53	5,82	3.28	438	2,20	14,00	35,2
F-18	37,76	3.82	8,80	4.95	438	2,20	15,00	35,2
F-19	25,57	2.58	5,96	3.35	438	2,60	11,00	21,2
F-20	18,36	1.86	4,28	2.41	438	1,96	11,00	21,2
F-21	7,87	0.80	1,83	1.03	438	2,60	6,00	21,2
F-22	8,82	0.89	0	0.00	355	0,90	76,67	60,0
F-23	0,43	0.04	0,1	0.06	320,7	0,45	18,20	9,0
F-24	4,01	0.41	1,36	0.76	456	0,90	6,90	35,0
F-25	1,27	0.13	0,30	0.17	493	0,50	5,37	6,0
F-26	2,55	0.26	0,60	0.34	493	0,70	5,47	6,0
F-27	1,75	0.18	0,41	0.23	493	0,60	5,12	6,0
F-28	1,75	0.18	0,41	0.23	493	0,60	5,12	6,0
F-29	9,58	0.97	2,23	1.25	493	1,50	4,48	6,0
F-30	1,61	0.16	0,38	0.21	493	0,63	3,92	9,0
F-31	3,14	0.32	0,73	0.41	450	0,93	3,55	13,4
F-32	1,70	0.17	0,40	0.22	450	0,64	4,00	23,4
F-33	0,59	0.06	0,14	0.08	503	0,60	2,14	30,0
F-34	0,59	0.06	0,14	0.08	443	0,40	1,50	12,0
TOTAL	989.28	100,00	178.84	100,00				

Em todos os cenários os resultados são apresentados graficamente e em tabelas com os principais valores calculados para cada situação (máximas de curta duração e médias de 1 ano).

Os resultados apresentados graficamente são curvas de isoconcentração na região definida pelo domínio (“*grid*”).

As curvas de isoconcentração são curvas de níveis da superfície que representam as concentrações calculadas para todos os pontos do domínio considerado. Ou seja, para cada ponto discreto no domínio, o modelo matemático calcula as concentrações horárias para todas as horas do ano em questão. A média de cada ponto discreto das concentrações durante as 24x365 horas do ano representa a concentração média anual do poluente. A aplicação deste cálculo da média para cada ponto do domínio, resulta numa superfície, cujas curvas de níveis (curvas de isoconcentração) são empregadas para representação da distribuição dos poluentes na área de estudo em termos de médias anuais.

De forma análoga, as curvas de máximas médias diárias e as máximas horárias são calculadas ponto a ponto. Entretanto, são tomadas as máximas concentrações de cada ponto discreto para gerar uma superfície, cujas curvas de isoconcentração representam as máximas concentrações.

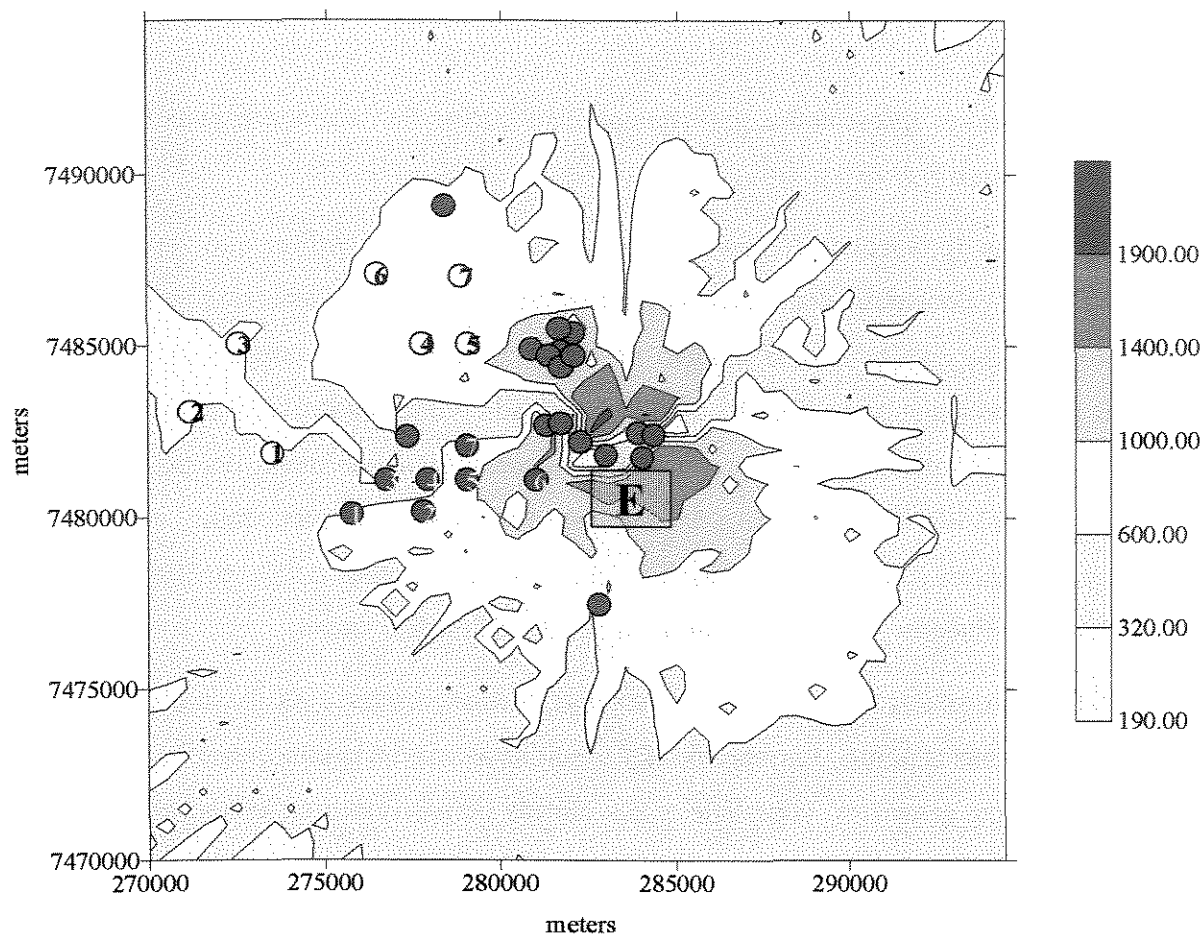
É importante ressaltar as diferenças de características entre estas duas curvas. As médias anuais são fortemente influenciadas pela direção predominante dos ventos, pois são calculadas levando-se em conta todas as horas do ano. Por outro lado, as máximas concentrações (horária ou diária) são valores pontuais, que representam episódios agudos de poluição, podendo ocorrer em situações de vento em qualquer direção.

Os resultados em gráficos são apresentados de duas formas diferentes: em termos de médias anuais e em termos de máximas médias de curto período (diária para dióxido de enxofre e horária para óxidos de nitrogênio).

A máxima média horária citada é o maior valor encontrado no ano para a média horária da concentração do poluente. A máxima média diária é análoga.

As tabelas abaixo de cada figura apresentam um resumo da simulação com os principais valores obtidos.

a- Cenário de Referência para o NOx

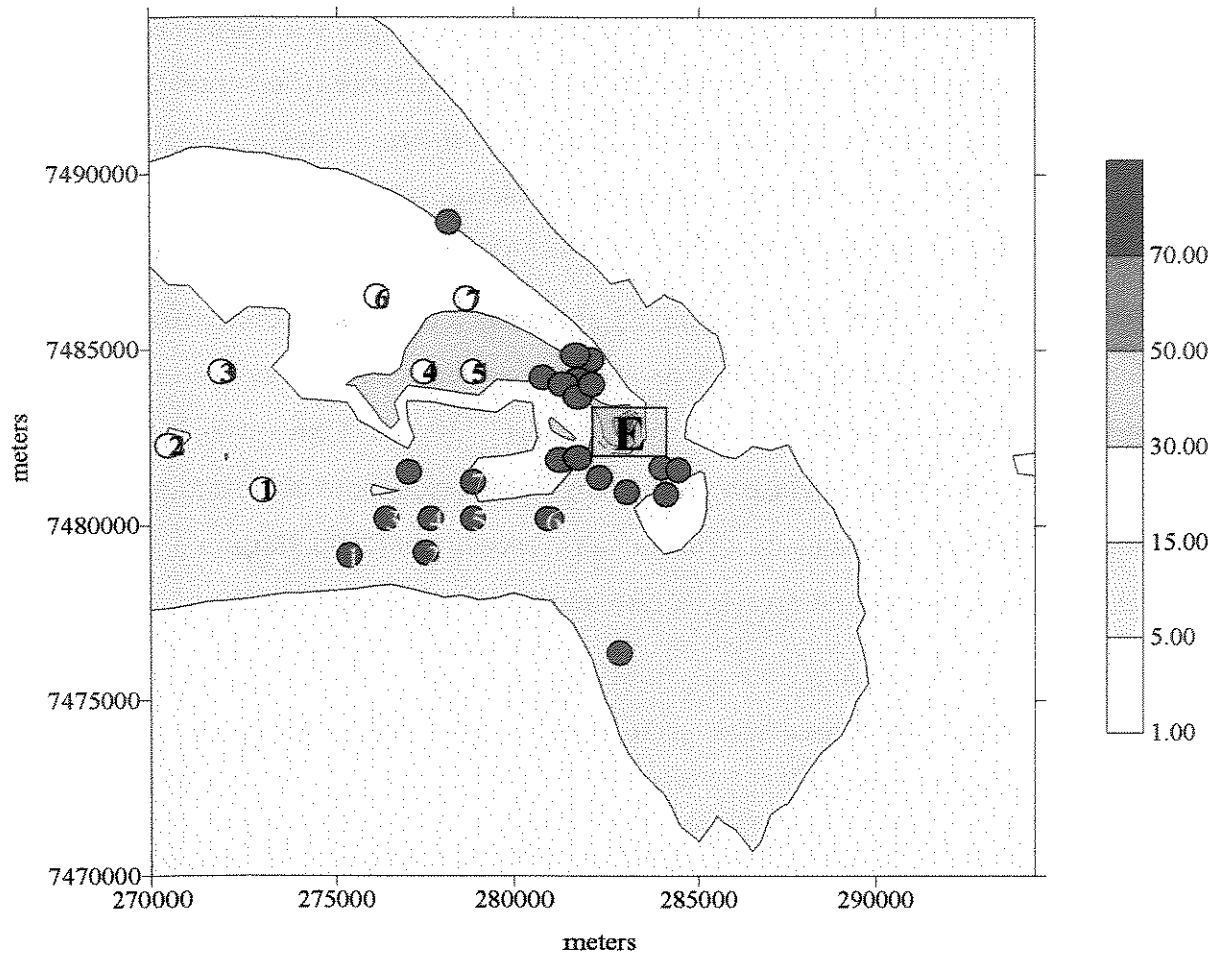


- fontes de emissões de poluentes
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.3: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.3: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	2035,38	X = 284.000 Y = 7.481.500
Menor Valor	234,04	
Valor Médio	566,05	



- fontes de emissões de poluentes
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.4: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.4: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	85,13	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor Valor	0,95	
Valor Médio	6,89	

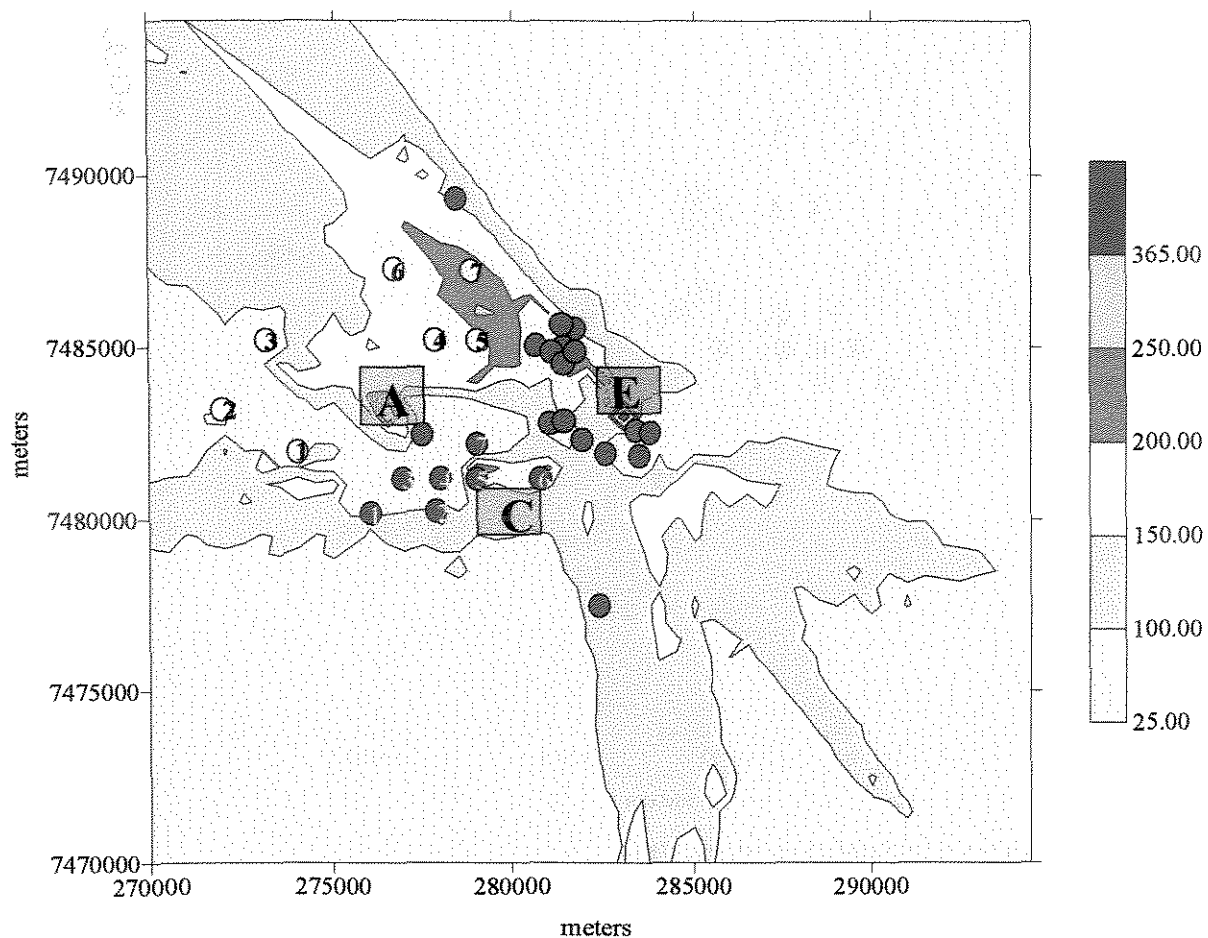
Os resultados apresentados como curvas de isoconcentração são valores calculados num período de um ano. Como já foi observado em trabalho anterior (Clemente, 2.000), os valores preditos pelo modelo matemático de dispersão para as médias de curto período apresentaram-se muito conservadores, fornecendo valores várias vezes acima do valor medido, portanto a expectativa é de que estas previsão não se confirmem na prática.

Como pode ser observado, a figura 5.3 apresenta a curva de isoconcentração para as máximas ocorrências horárias de NO_x na área em estudo, onde os valores observados nesta figura apresentam-se acima do valor de atenção ($1.130\mu\text{g}/\text{m}^3$) em várias localidades, que não deve ser levado em conta em termos absolutos pelos motivos discutidos acima, mas apenas para efeitos comparativos. O maior valor encontrado ($2035,38\mu\text{g}/\text{m}^3$), mostrado na tabela 5.3 está localizado na área E, e está abaixo do nível de “ALERTA” que é de $2.260\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ainda assim, estes resultados serão usados para efeito de comparação dos resultados para os vários cenários.

Por outro lado, as concentrações médias para períodos longos apresentaram-se razoavelmente concordantes com os valores medidos, como verificado por Clemente (2.000). Portanto, maior atenção deve ser dada às comparações envolvendo as concentrações médias anuais cujos valores preditos pelo modelo matemático são mais concordantes com o observado em medidas ambientais.

Analisando as concentrações médias anuais, Figura 5.4, observa-se que não ocorre a superação do padrão secundário ($100\mu\text{g}/\text{m}^3$), sendo o maior valor encontrado de $85,13\mu\text{g}/\text{m}^3$, localizado numa área de pastagem desta região (área D) em estudo.

b- Cenário de Referência para o SO₂

- fontes de emissões de poluentes
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.5: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.5: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior valor	480,80	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor valor	25,37	
Valor Médio	85,83	

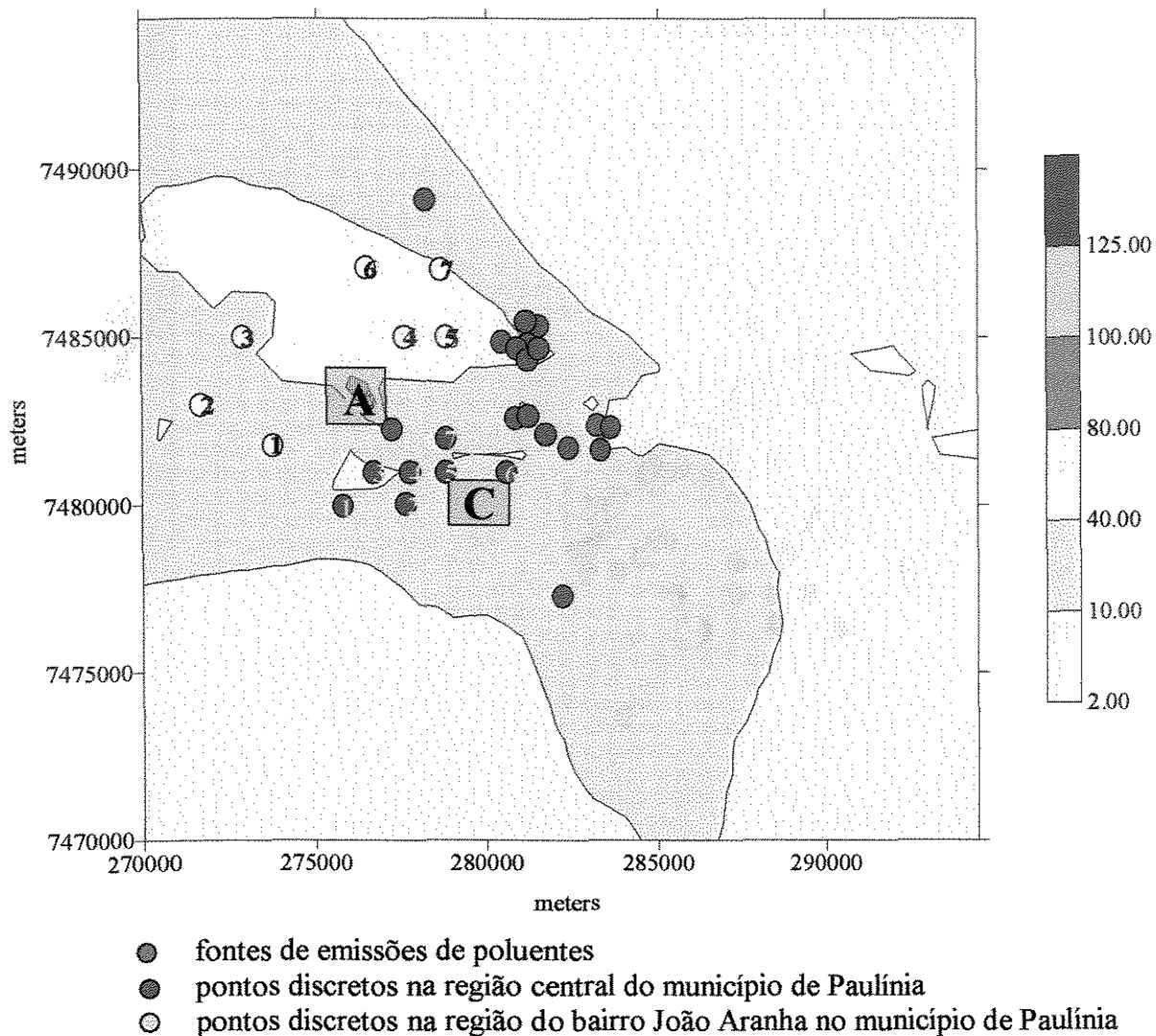


Figura 5.6: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.6: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	129,80	X = 276.500 Y = 7.483.000
Menor Valor	1,82	
Valor Médio	13,16	

Ao contrário do que ocorre para o NO_x, o modelo matemático de dispersão empregado faz estimativa mais concordantes com o observado pela monitorização para o SO₂, mesmo para as máximas concentrações diárias.

O maior valor encontrado para a média de 24 horas não atinge o estado de atenção, mas excede ao padrão primário. Os valor máximo para a média diária ocorre na área E

Para o valor médio anual do SO₂ tem-se a mesma coerência dos resultados da média anual para o NO_x. A pluma de poluentes para médias anuais segue a direção predominante dos ventos, enquanto as máximas independem desta, como esperado. O maior valor encontrado de 129,80µg/m³ ocorre na área A, que compreende os bairros Jardim Leonor, Alto dos Pinheiros e CDHU. As áreas urbanas A, C e a cidade de Cosmópolis distante aproximadamente 15km da região industrial são as que sofrem os maiores impactos destes poluentes

Deve ser ressaltada a concordância dos resultados das médias de longo e curto período com a localização das fontes de poluição. Neste estudo é notada a influência das fontes instaladas em locais com dispersão deficiente produzindo os episódios agudos de poluição. As fontes com maiores taxas de emissão localizadas em locais de fácil dispersão e a direção predominante do vento influenciam as médias anuais.

Comprovando o fato da pouca influência das fontes localizadas na parte mais elevada da área de estudo em termos de concentração de poluentes no ar ambiente foi neste cenário excluída a fonte F-11, cuja taxa de emissão de 443,24g/s de SO₂ é a maior das fontes inventariadas correspondendo a 44,80% do total. Os resultados obtidos com a exclusão praticamente não se alteraram..

5.1.3 Cenários Propostos:

Os novos cenários contemplam várias possibilidades em termos da magnitude das emissões uma vez que o crescimento e o desenvolvimento industrial impulsionados tanto pela disponibilidade energética quanto econômica os tornam exequíveis. Contudo em todos os cenários já está inserida a utilização do gás natural nas fontes de F-1 a F-14, na composição do gás combustível.

Cenário 1

Neste cenário é considerado a inclusão de uma termelétrica para geração energia elétrica de 650MW em 3 locais distintos. O primeiro local T_1 ($X_1 = 281470$, $Y_1 = 7484260$), está situado junto as fontes F-1 a F-14 de modo que a pluma resultante da emissão dos gases exaustos da combustão de $400.000\text{m}^3/\text{h}$ de gás natural se disperse juntamente com a pluma existente em virtude ação predominante do vento de Sudeste. Os outros locais de instalação T_2 ($X_2 = 284.000$, $Y_2 = 7486.000$) e T_3 ($X_3 = 286.000$ e $Y_3 = 7488.000$), estão a nordeste de T_1 conforme a figura 5.7, possibilitando a dispersão da pluma sem influência das emissões provocadas pelas demais fontes. As demais fontes deste cenário possuem as mesmas características das fontes do cenário referência.

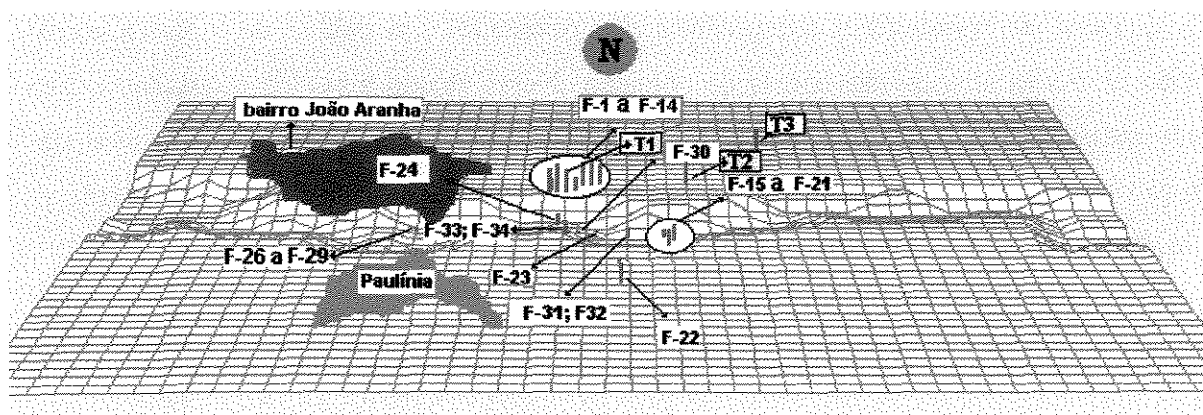


Figura 5.7: Localização das fontes existentes e das termelétricas

Tabela 5.7: Dados das fontes pontuais – Cenário 1

Fontes	Taxa de emissão (g/s)				Temp (k)	Diâm (m)	Vel. (m/s)	Altura (m)
	SO ₂	%	NO _x	%				
Total Ref.	989,28		178,84					
Inclusão da termelétrica T1	7,63	0,77	30,00	14,37	357,75	5,6	18,14	38,1
Total	996,91	100,00	208,84	100,00				

A tabela 5.7 apresenta a contribuição da termelétrica neste cenário. Apesar da utilização do gás natural neste processo produzir um gás de combustão relativamente pouco poluente, sua vazão volumétrica na saída da chaminé é de $446,79\text{m}^3/\text{s}$ numa temperatura de $357,74\text{K}$.

a- Curvas de isoconcentração para o NO_x

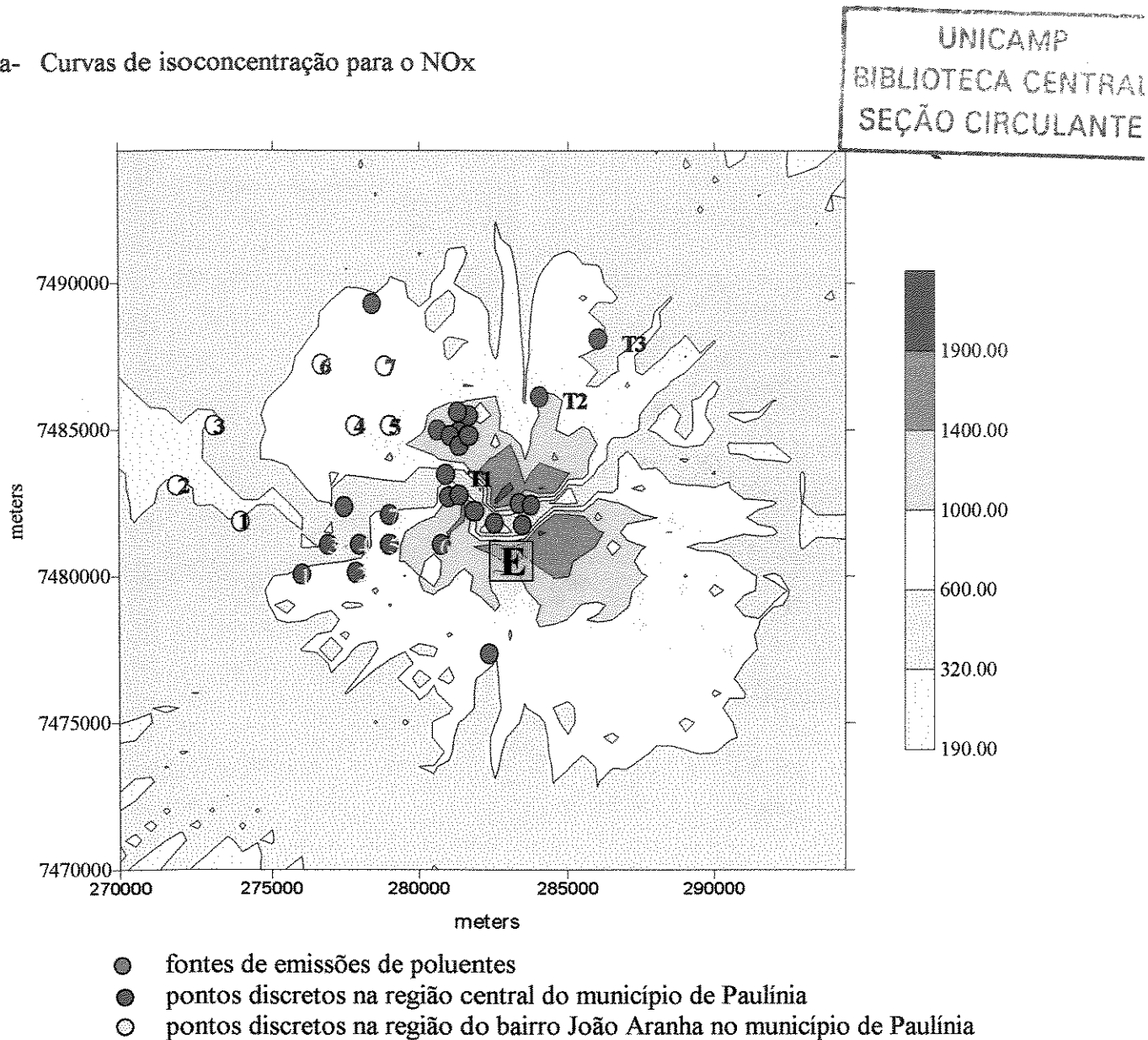
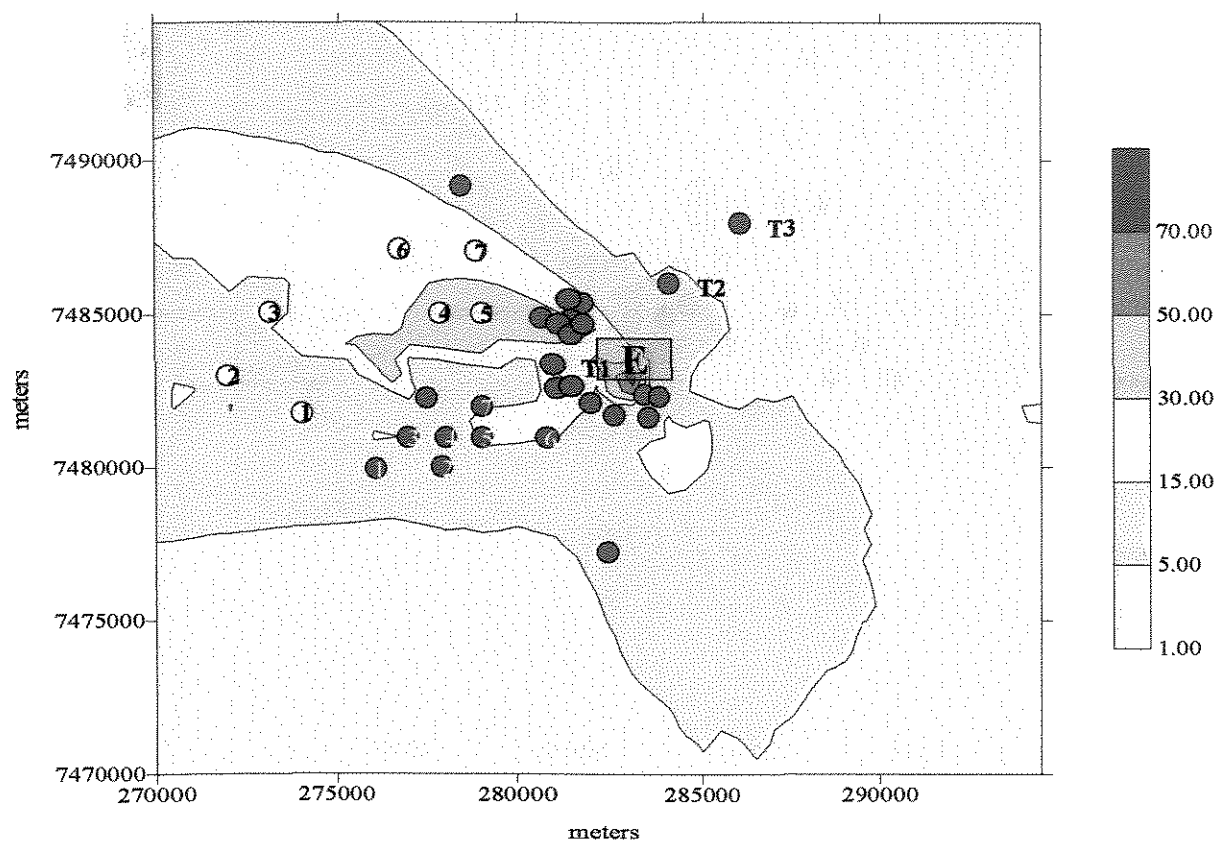


Figura 5.8: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.8: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo

NO _x	Concentração Referência (µg/m ³)	Concentração (µg/m ³)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	2035,38	2.035,38	X = 284.000 Y = 7.481.500
Menor Valor	234,04	234,04	
Valor Médio	566,05	566,05	



- fontes de emissões de poluentes
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.9: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio (µg/m³)

Tabela 5.9: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	85,13	85,25	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor Valor	0,95	0,96	
Valor Médio	6,89	6,94	

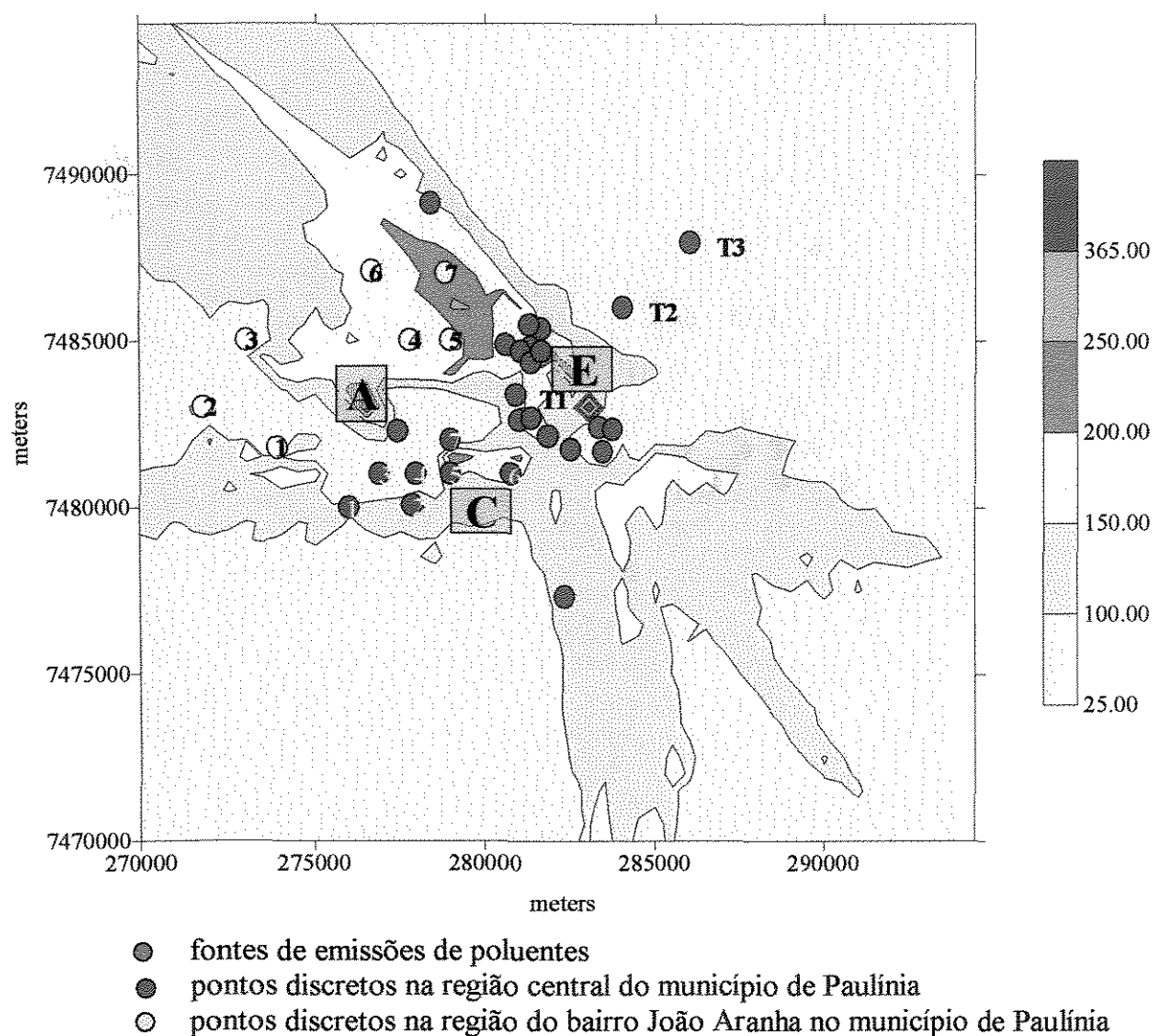
b- Curvas de isoconcentração para o SO_2 Figura 5.10: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.10: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência (µg/m ³)	Concentração (µg/m ³)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	480,80	480,81	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor Valor	25,37	25,37	
Valor Médio	85,83	85,83	

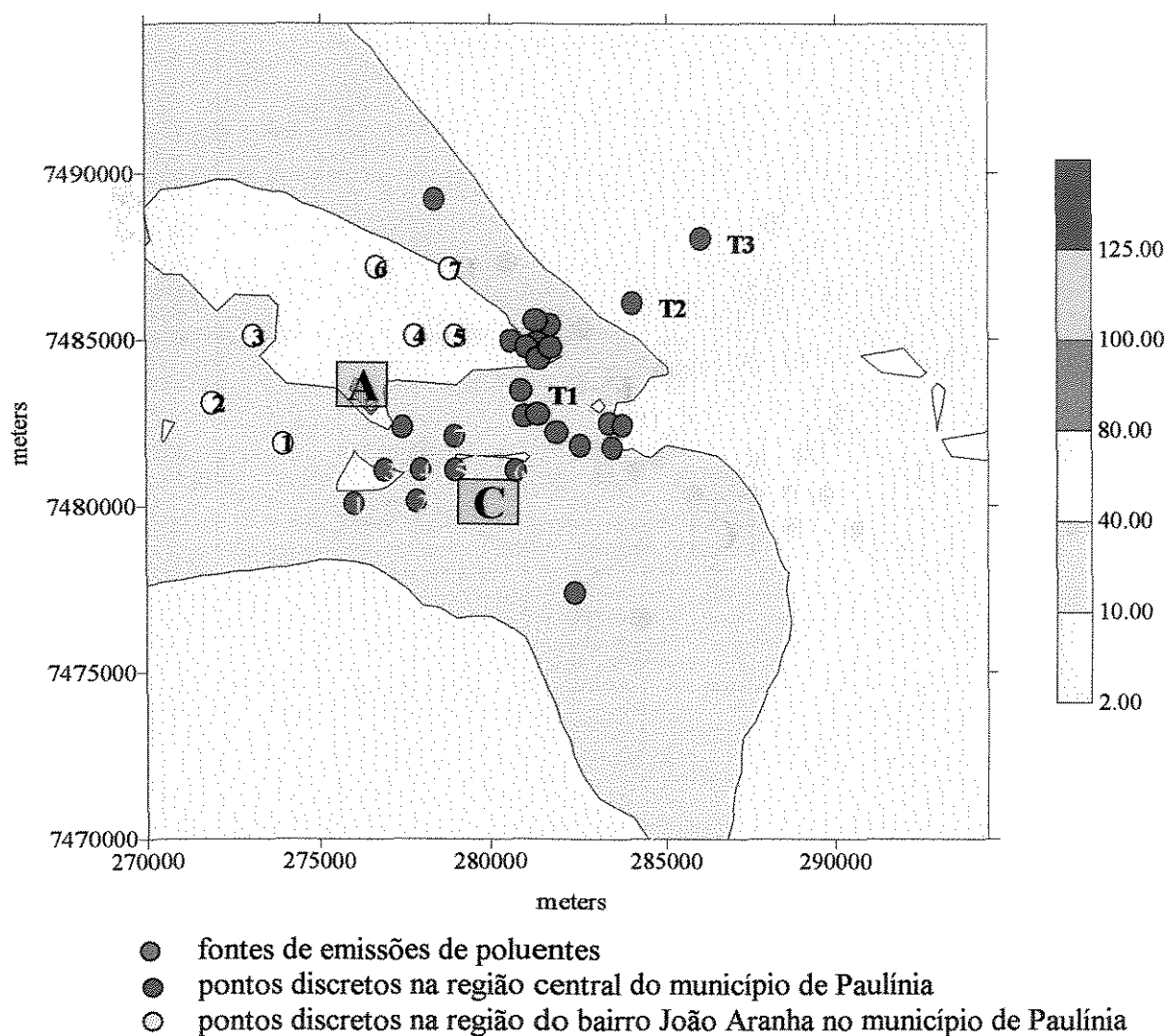
Figura 5.11: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre (µg/m³).

Tabela 5.11: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	129,80	129,79	X = 276.500 Y = 7.483.000
Menor Valor	1,82	1,82	
Valor Médio	13,16	13,16	

Como pode ser observado nos resultados qualitativos para este cenário, o aumento de 30g/s de NO_x causado pela termelétrica que representa 14,37% do total das emissões deste poluente não houve um impacto significativo na qualidade do ar. Como já mencionado anteriormente a dispersão dos poluentes é favorecida devido a topografia do terreno em qualquer uma das três localizações desta fonte de emissões. Todos os locais de instalação (T₁, T₂, T₃), situados nos níveis mais elevados da região de acordo com o modelo não altera a qualidade do ar na região estudada. Cabe ser ressaltado que estes resultados são válidos somente para as condições apresentadas acima.

Quanto ao SO₂ não era esperado grandes variações pois o gás natural contendo pouca quantidade de enxofre contribui com 7,64g/s o que representa 0,77% do total das emissões deste poluente.

É importante notar que os maiores valores das médias máxima horária e anual para o NO_x e das máximas médias diárias e anual para o SO₂ quando se desloca a termelétrica a nordeste nas coordenadas globais T2 (X = 284.000, Y = 7486.000) e T3 (X = 286.000 , Y = 7488.000) e mantendo-se as demais fontes com os valores da tabela 5.2 resultados semelhantes aos apresentados neste cenário foram obtidos.

Cenário 2

Este cenário considera a substituição do uso do óleo combustível (OC), por gás natural (GN), empregando-se tecnologia de co-geração, com previsão de redução das emissões de NO_x e de SO₂. Tanto as fontes a serem substituídas (F-17a F-21), quanto o sistema de cogeração mostradas na figura 5.12 estão localizadas próximas ao rio Atibaia

onde a dispersão dos poluentes é prejudicada pela menor altura em relação as áreas mais densamente povoadas.

A tabela 5.12 apresenta os totais das taxas de NO_x e SO₂ das fontes substituídas como também as características das fontes com a tecnologia de co-geração (E1 e E2), tais como altura e diâmetro das chaminés, velocidade e temperatura dos gases e taxas das emissões dos poluentes.

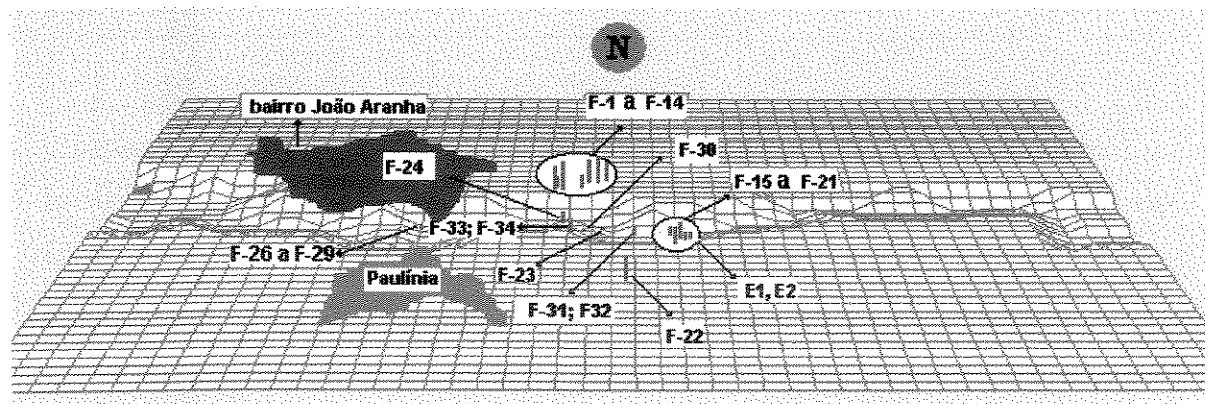


Figura 5.12: Localização das fontes existentes e do sistema de co-geração (E1, E2)

Tabela 5.12: Dados das fontes pontuais – Cenário 2

Fontes	Taxa de emissão (g/s)				Temp (k)	Diâm (m)	Vel. (m/s)	Altura (m)
	SO ₂	%	NO _x	%				
TOTAL Ref.	989.28	100.00	178.84	100.00				
Redução de Emissão (1)	-114.49		-26.88					
Inclusão da termelétrica E1	2.04	0.23	15.10	8.88	459	3,8	40,0	35
Inclusão da termelétrica E2	0.42	0.05	3.05	1.79	450	3,0	12,7	25
TOTAL 2	877.25	100.00	170.11	100.00				

(1) Redução das emissões devido a substituição das fontes F-15 a F-19 que utilizam gás natural pelo sistema de cogeração a gás natural.

As demais fontes permanecem com as mesmas características apresentadas na tabela 5.2. Os valores constantes na coluna “%” representam a contribuição destas novas fontes (E1, E2), neste cenário.

a- Curvas de isoconcentração para o NOx

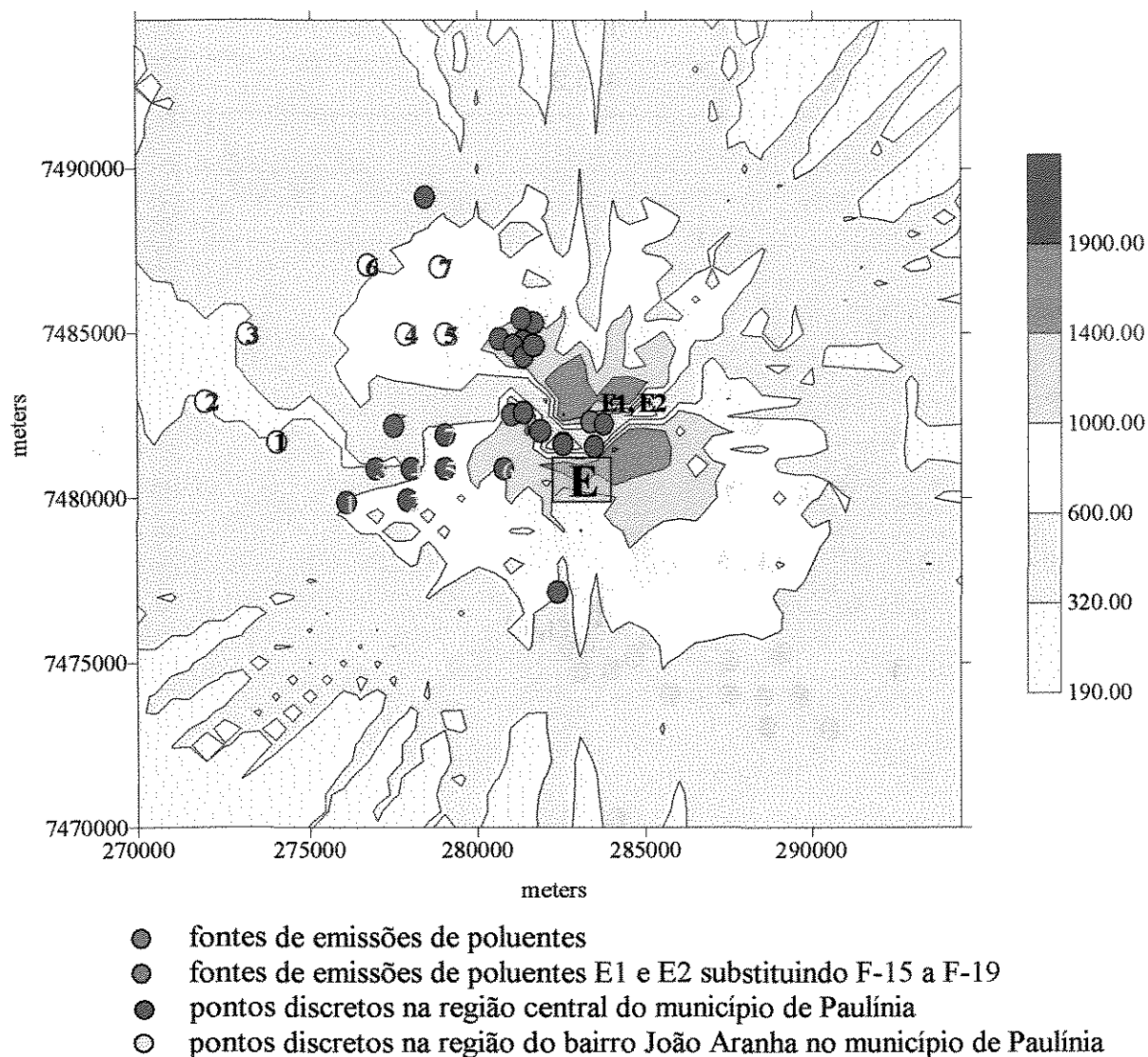
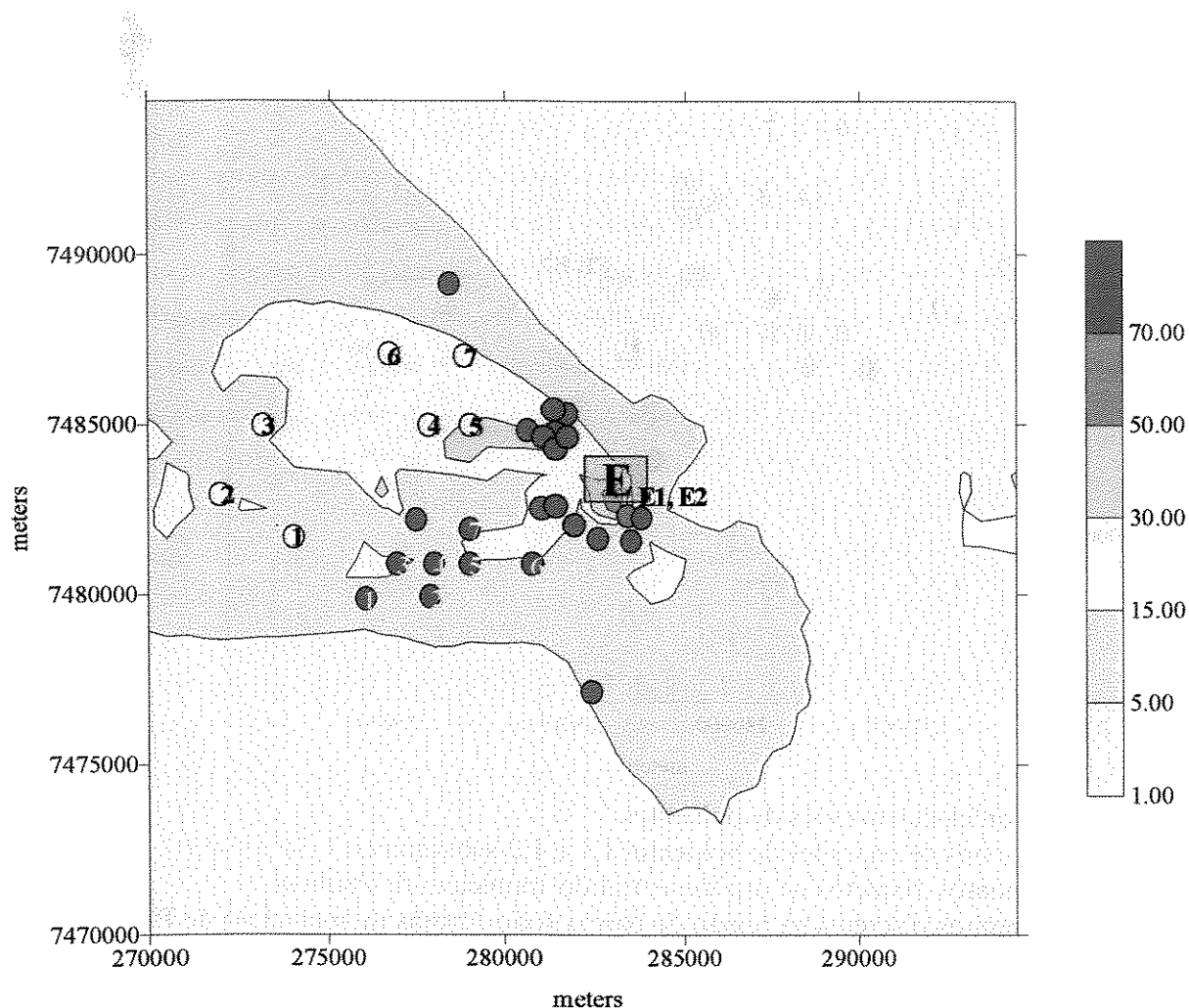


Figura 5.13: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.13: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	2035,38	2.010,90	X = 284.000 Y = 7.481.500
Menor Valor	234,04	189,71	
Valor Médio	566,05	485,26	



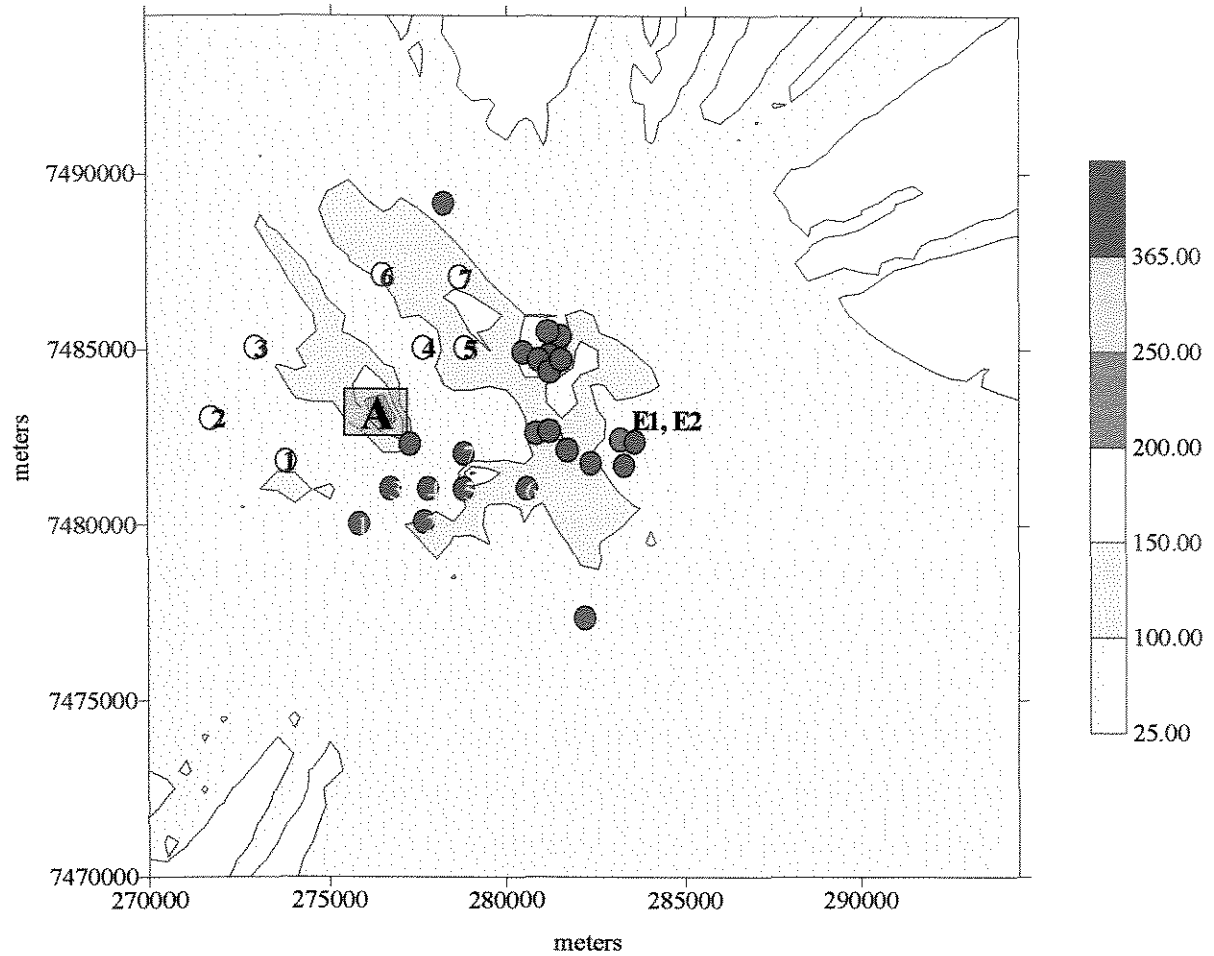
- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.14: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.14: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	85,13	75,83	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor Valor	0,95	0,86	
Valor Médio	6,89	5,65	

As emissões de NOx das fontes F-17 a F-21 são de 26,88g/s representando 15,02% do total emitido. Com a substituição pelo sistema de cogeração a gás natural estas emissões passarão a ser de 18,15g/s o que representa uma redução de 32,48%, mas somente 4,15% de redução total das emissões em relação a este cenário. Como estas fontes estão situadas em locais cuja dispersão não é favorável, qualquer redução torna-se significativa mas como pode-se observar nas tabelas 5.13 e 5.14 respectivamente, não pode-se dizer que qualitativamente há uma melhoria na qualidade do ar uma vez que os resultados com os maiores valores das concentrações dos poluentes apresentam-se com uma redução muito pequena e estão na mesma região que no cenário referência.

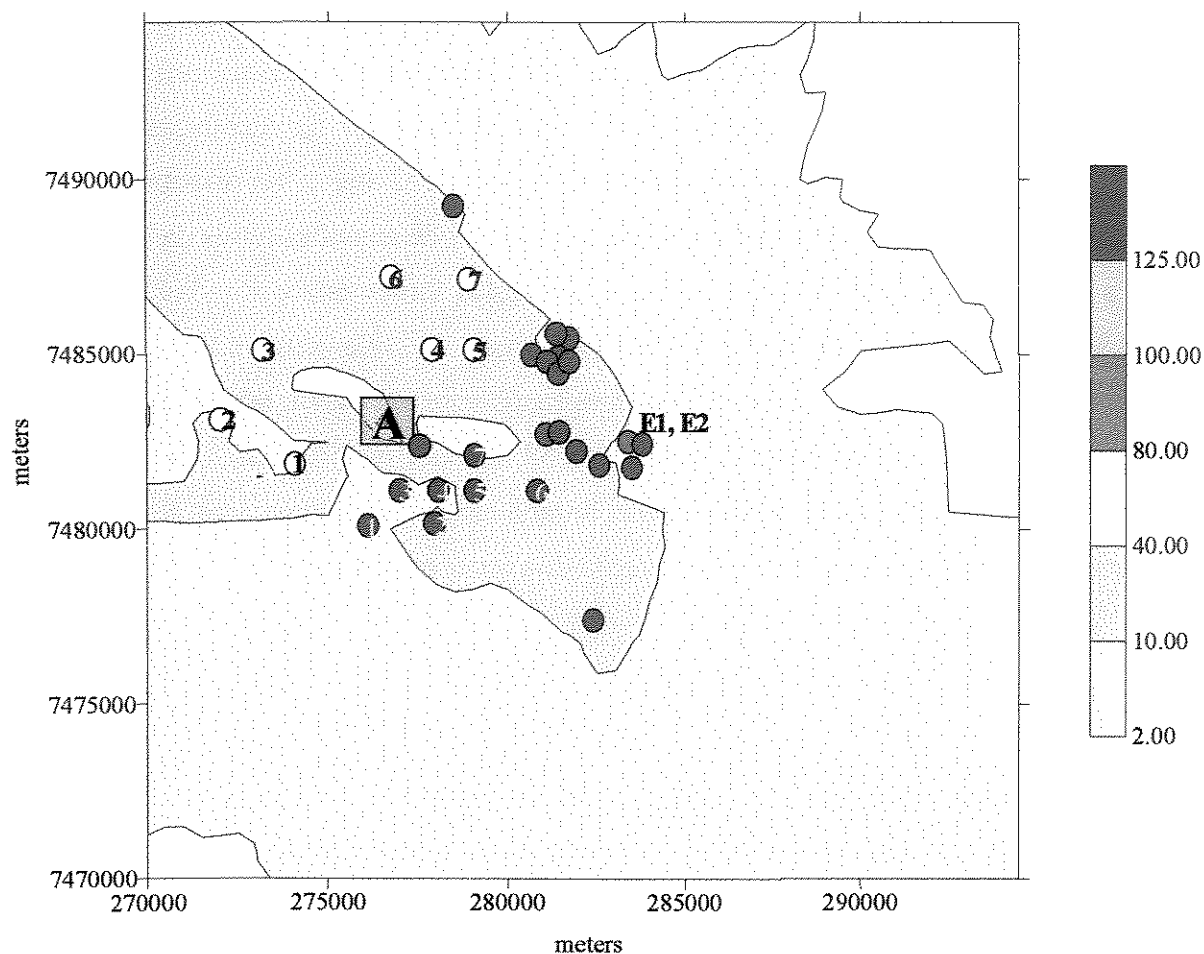
b- Curvas de isoconcentração para o SO₂

- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.15: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.15: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	480,80	312,86	X = 276.500 Y = 7.483.000
Menor Valor	25,37	16,60	
Valor Médio	85,83	53,50	



- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.16: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.16: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	129,80	104,48	X = 276.500 Y = 7.483.000
Menor Valor	1,82	1,21	
Valor Médio	13,16	7,20	

As emissões de SO₂ das fontes originais (F-17 a F-21), são em torno de 114,49g/s queimando óleo combustível pesado com percentual em massa 1,18% de enxofre. Este valor representa 11,59% das emissões do total das emissões do cenário referência. A substituição pelo sistema de co-geração a gás natural diminuirá significativamente esta emissão, que passará, com o novo combustível, a ser de 2,46g/s, representando uma redução de 98,85% pela mudança de tecnologia. Em termos de emissões totais da região em estudo, a redução estimada seria de 11,33%. Como estas fontes estão situadas em locais cuja dispersão não é favorável devido à sua localização no vale, esta redução torna-se representativa como pode-se observar nos resultados mostrados na tabela 5.16., com reduções de 37,77% no valor médio diário e de 45,52 no valor médio anual. Neste cenário, o maior valor encontrado para a máxima média horária está localizado na área A e o maior valor para a média anual tem a mesma localização dos cenários anteriores.

Cenário 3

Este cenário considera a substituição das fontes F-17 a F-21 que utilizam óleo combustível (OC), por gás natural (GN), empregando-se tecnologia de cogeração, como também a substituição do óleo combustível por gás natural nas fontes F-23 a F-34 conforme mostrado na figura 5.17. As principais considerações feitas para a substituição do óleo combustível para o gás natural destas fonte foram:

- 1- Cálculo do consumo de gás natural: utilizou-se o consumo horário do óleo combustível multiplicado pelo poder calorífico superior do óleo combustível dividido pelo poder calorífico superior do gás natural.
- 2- As temperaturas de saída das chaminés foram consideradas as mesmas do óleo combustível. As demais fontes de F-1 a F-14 permanecem com as mesmas condições descritas na tabela 5.2 do cenário referência.

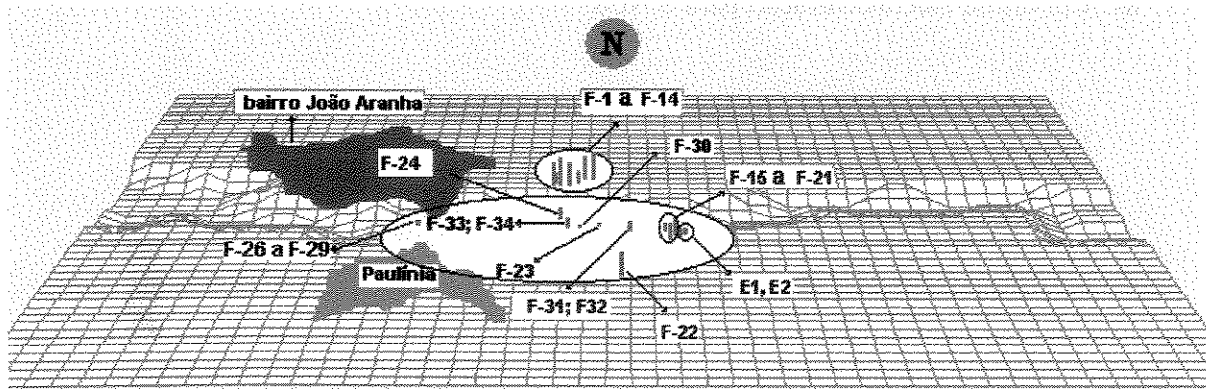


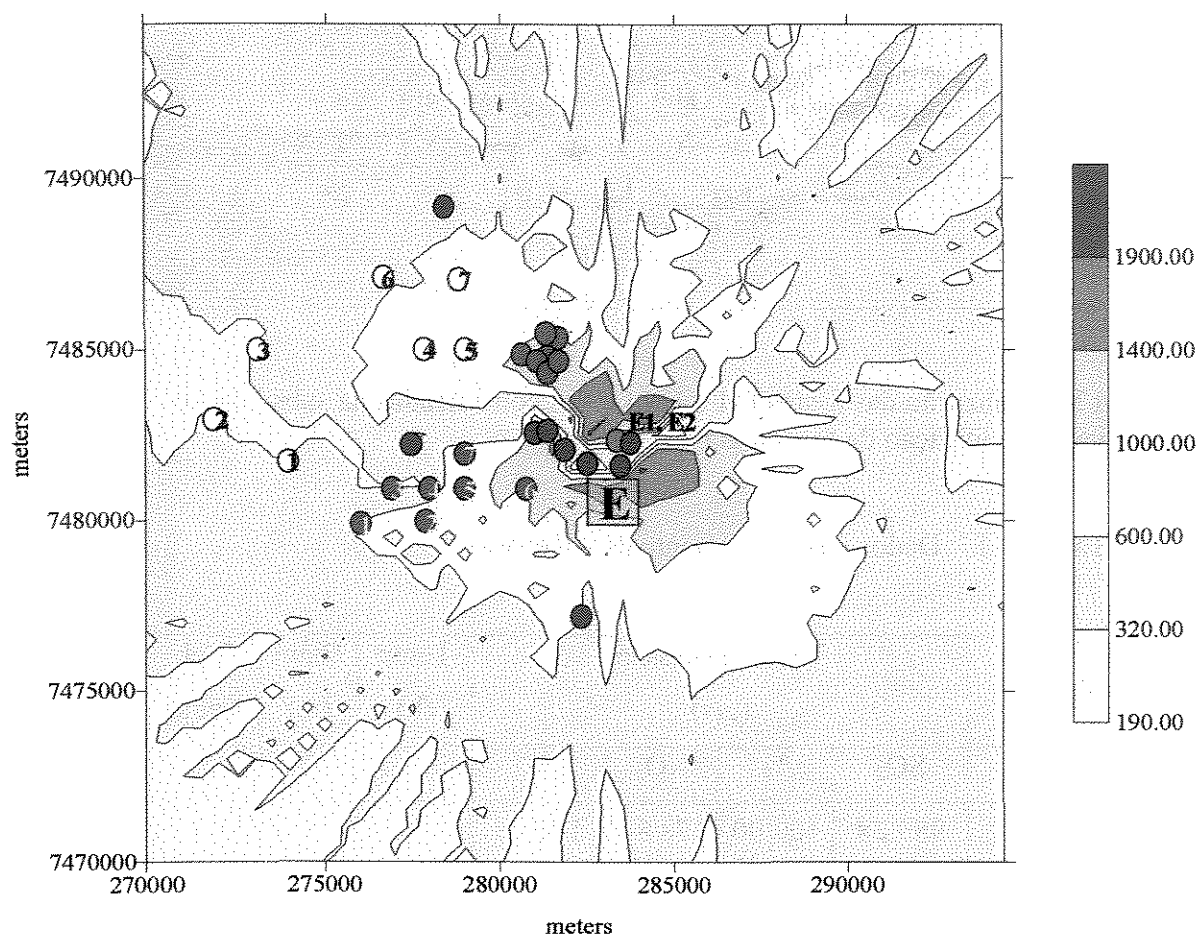
Figura 5.17: Localização das fontes F-1 a F-14 e das consideradas na substituição combustível e modificação de tecnologia

Tabela 5.17: Dados das fontes pontuais – Cenário 3

Fontes	Taxa de emissão (g/s)				Temp (K)	Diâm (m)	Vel. (m/s)	Altura (m)
	SO ₂	%	NO _x	%				
Total Ref.	989,28	100,00	178,84	100,00				
Redução de emissão (1)	-152,33		-34,08					
Outras fontes (2)	9,10	1,07	5,73	3,40				
Inclusão da termelétrica E1	2,04	0,24	15,1	8,95	459	3,8	40,0	35
Inclusão da termelétrica E2	0,42	0,05	3,05	1,81	450	3,0	12,7	25
Total	848,51	100,00	168,64	100,00				

- 1) Redução das emissões devido a substituição das fontes F-15 a F-19 que utilizam gás natural pelo sistema de cogeração a gás natural e substituição do óleo combustível pelo gás natural nas fontes F-23 a F-34.
- 2) Contribuição das fontes F-23 a F-34 queimando gás natural.

A Tabela 5.17 representa as alterações das taxas de emissões para este cenário. A linha “substituição” representa o total das emissões de NO_x e SO₂ provenientes da queima de óleo combustível nas fontes F-17 a F-34. As linhas abaixo referentes a “Fontes 23 a 34”, E1 e E2 representam as contribuições com a utilização do gás natural.

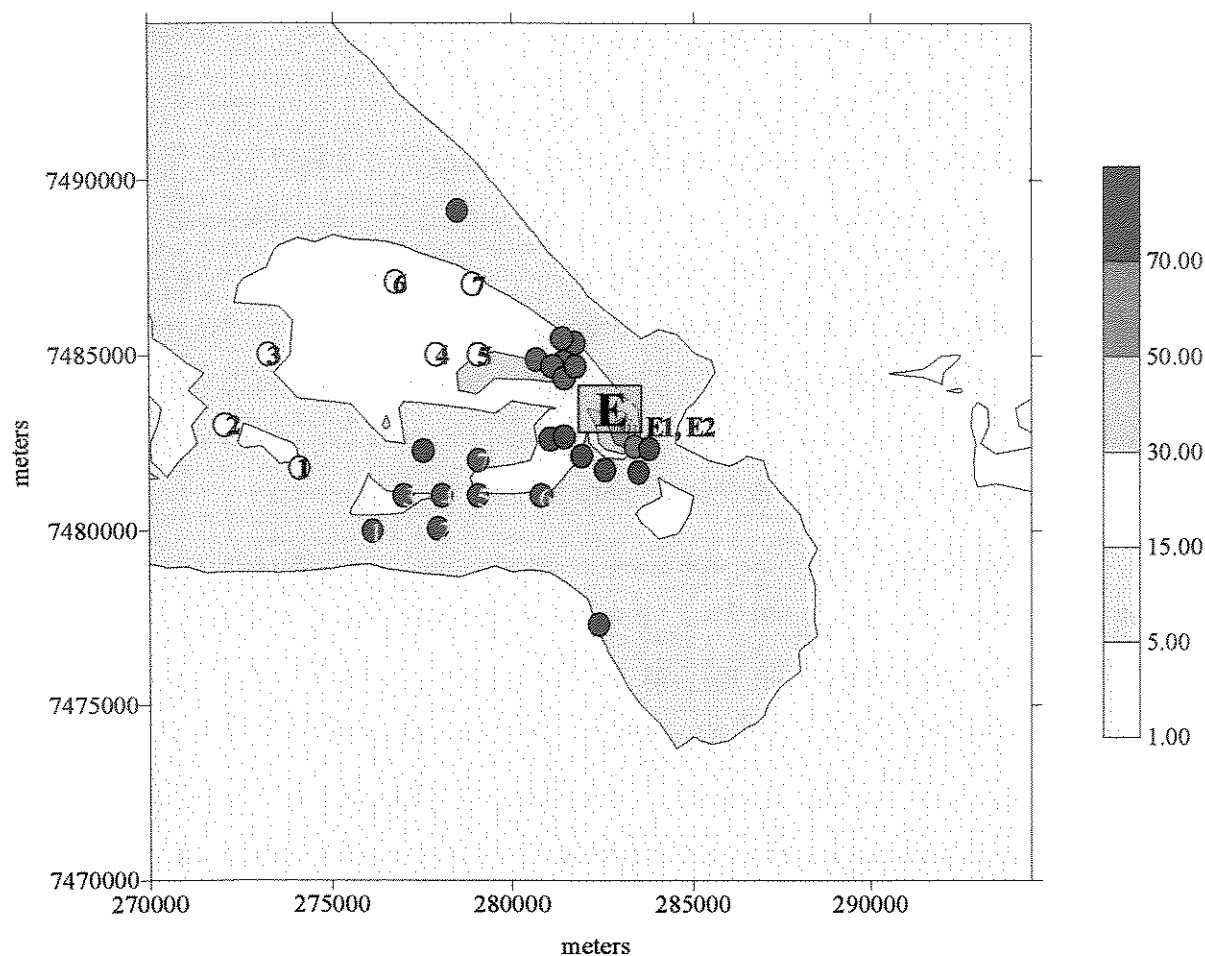
a- Curvas de isoconcentração para o NO_x

- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- fontes de emissões de poluentes F-22 a F-34 utilizando gás natural
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.18: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.18: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo

NO _x	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior valor	2035,38	2.010,85	X = 284.000 Y = 7.481.500
Menor Valor	234,04	190,11	
Valor Médio	566,05	484,94	



- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- fontes de emissões de poluentes F-22 a F-34 utilizando gás natural
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.19: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.19: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

NOx Média anual	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	85,13	75,87	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor Valor	0,95	0,83	
Valor Médio	6,89	5,46	

A partir da análise dos resultados das simulações sumarizadas nas tabelas 5.18 e 5.19., pode-se observar que:

1- A redução das emissões é significativa nas fontes F-17 a F-21 pela substituição do óleo combustível pelo sistema de co-geração a gás natural pois as reduções para o NOx são em torno de 8,73 do total de 26,69g/s destas fontes. Nas fontes de F-23 a F-34 o resultado também é significativo pois estão localizadas nas proximidades das margens do rio, ou seja, em áreas de difícil dispersão. Como a necessidade de energia destas indústrias (F-22 a F-34) é bem menor, as emissões geradas dos processos de combustão também o são. Portanto tem-se uma redução de 7,20g/s para 5,73g/s .

2- A redução de 1,21% no maior valor da máxima média horária em relação a situação referência não é significativa. Porém a redução nos valores médios de concentração do ar atmosférico da máxima média horária de 14,33% e de 20,75% na concentração média anual é expressiva em razão do local cuja dispersão é deficiente.

A resposta do modelo apresenta uma pequena redução nas concentrações e mudança do local da máxima horária para as proximidades da área D. Para o maior o valor médio anual tem como resultado um redução um pouco maior, porém praticamente pode-se dizer que tais substituições não alteram as condições qualidade do ar do cenário referência.

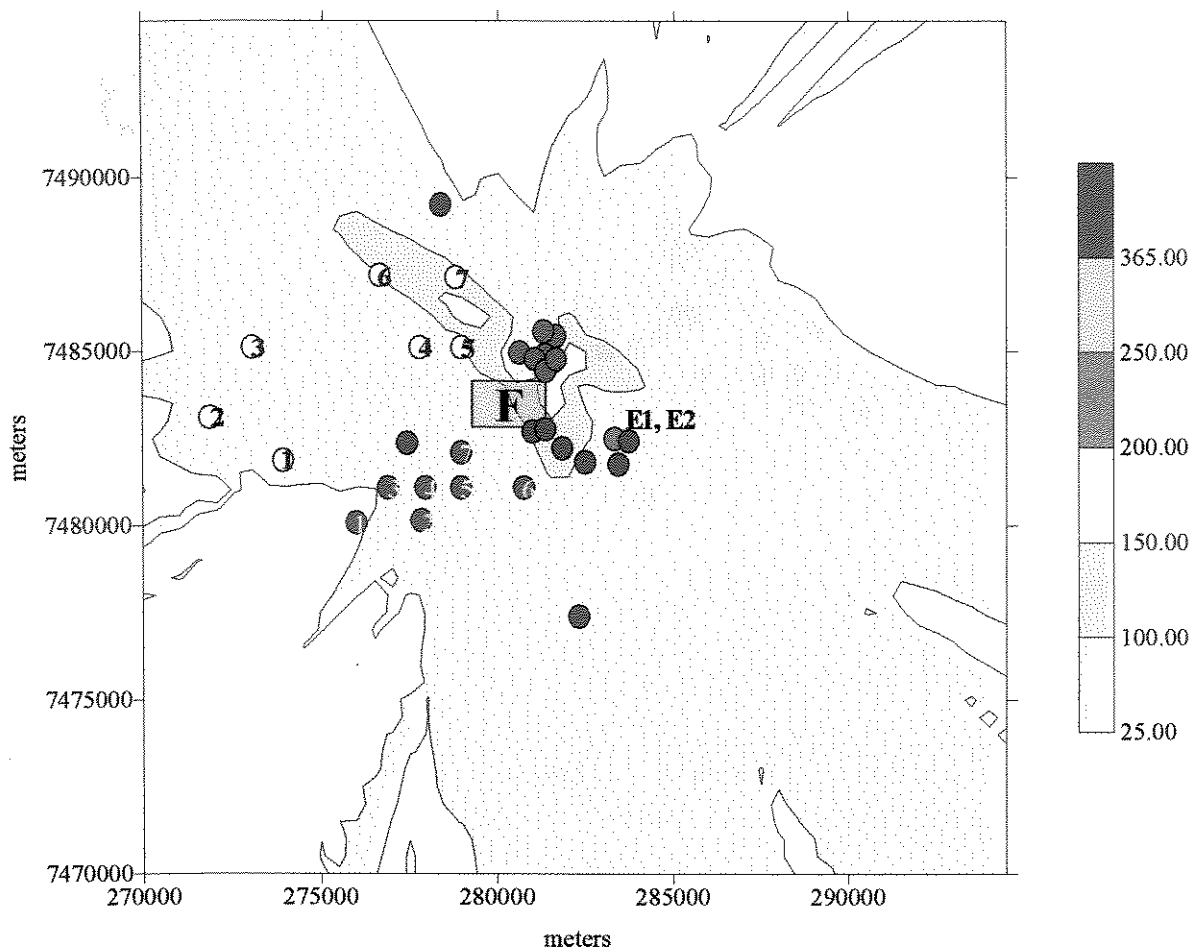
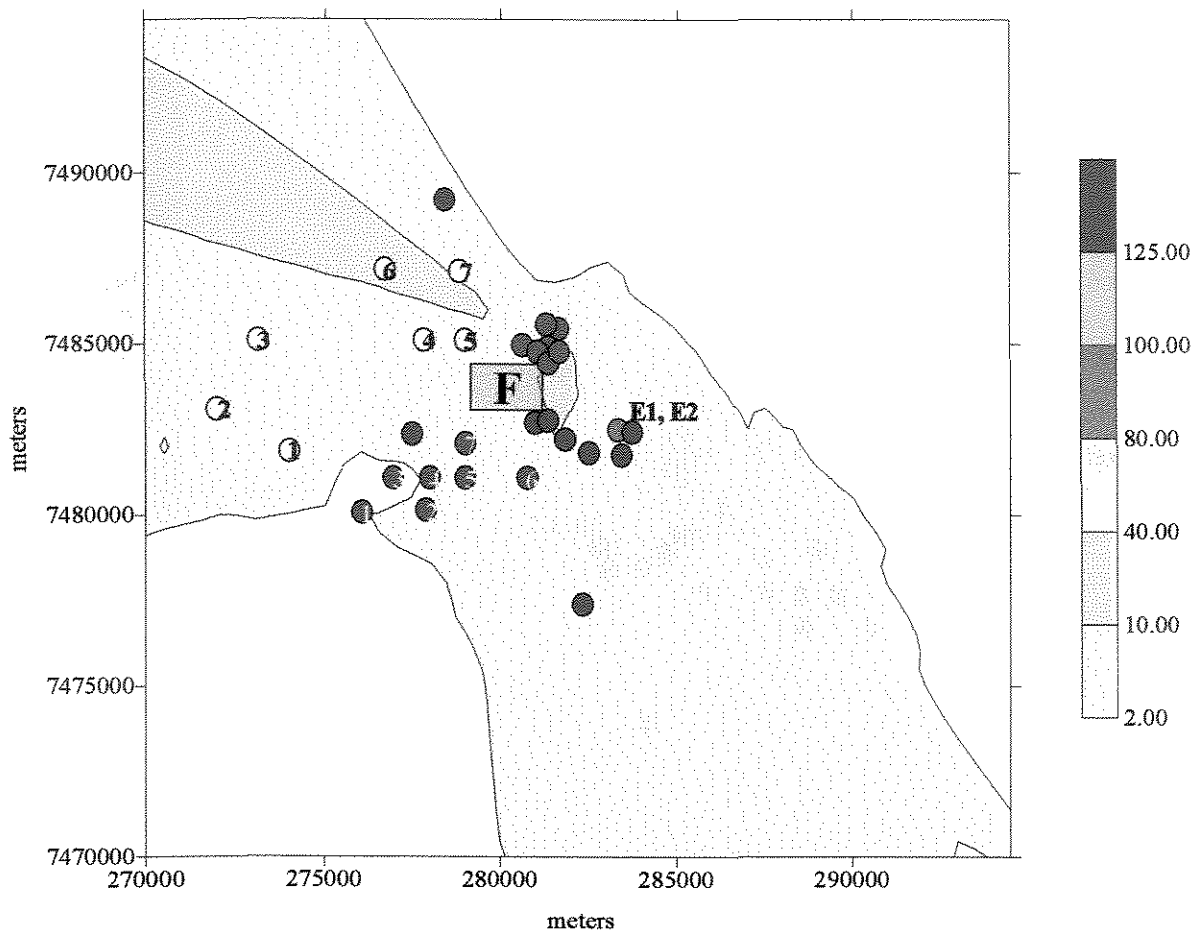
b- Curvas de isoconcentração para o SO₂

Figura 5.20: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.20: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	480,80	193,26	X = 281.500 Y = 7.484.000
Menor Valor	25,37	11,33	
Valor Médio	85,83	39,24	



- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- fontes de emissões de poluentes F-22 a F-34 utilizando gás natural
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.21: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.21: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Máxima	129,80	13,43	X = 281.500 Y = 7.484.000
Mínima	1,82	0,55	
Valor Médio	13,16	2,87	

A redução das emissões é significativa nas fontes F-17 a F-21 pela substituição do óleo combustível pelo sistema de co-geração a gás natural pois elimina-se 112,03g/s de SO₂ de um total de 114,49g/s destas fontes. Para as outras fontes (F-23 a F-34), a emissão de SO₂ torna-se inexpressiva pois a redução de 28,97g/s para 0,28g/s faz com que de acordo com o modelo estas emissões isoladamente não causem nenhum impacto ambiental.

A redução das emissões de SO₂ em relação a situação referência é de 14,09%. A diminuição em 12,16t/dia deste poluente representa na concentração do ar atmosférico de acordo com o modelo matemático o seguinte:

- no ponto do maior valor encontrado para a máxima média diária em relação ao cenário referência que é de 480,80µg/m³ houve uma redução de 59,17%
- no valor médio da concentração máxima da média diária que no cenário referência é de 85,83 houve uma redução de 54,03% no valor médio dessas concentrações
- no ponto do maior valor encontrado para a média anual em relação ao cenário referência que é de 129,80µg/m³ houve uma redução de 89,49%.
- no valor médio da concentração da média anual que no cenário referência é de 13,16µg/m³ houve uma redução de 76,60%.

Os valores máximos encontrados da máxima média diária na área E e da média anual na área A mudam para as proximidades da área F. Este cenário é o que apresenta as menores emissões deste poluente

Cenário 4

Este cenário, da mesma forma que o caso anterior, considera a substituição das fontes F-17 a F-21 que utilizam óleo combustível (OC), por gás natural (GN), empregando-se tecnologia de co-geração, como também a substituição do óleo combustível por gás natural nas fontes F-23 a F-34. Além desta modificações este cenário inclui novamente a termelétrica cuja características estão descritas no cenário 1. Como no caso do primeiro cenário aqui também são feitas três simulações para as localizações da termelétrica:

T₁ (X₁ = 281470, Y₁ = 7484260), T₂ (X₂ = 284.000, Y₂ = 7486.000) e
T₃ (X₃ = 286.000 e Y₃ = 7488.000) conforme mostrado na figura 5.22.

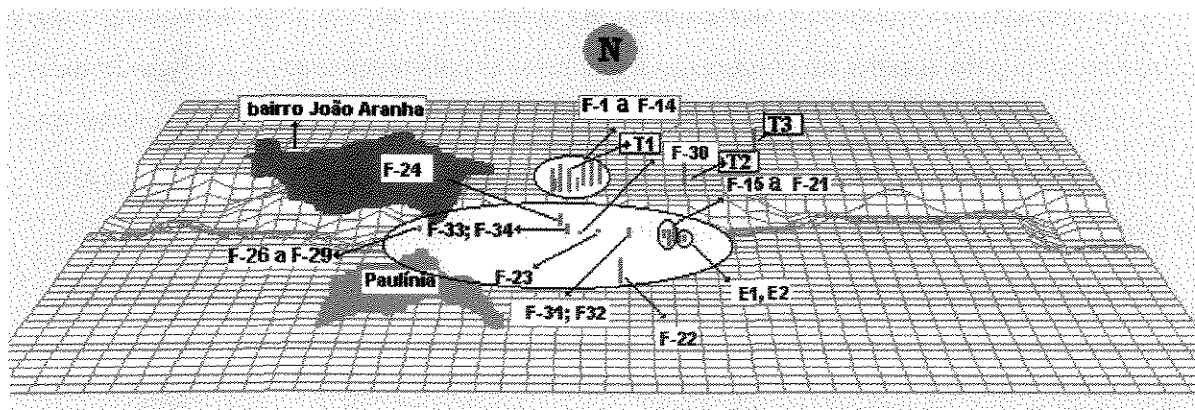


Figura 5.22: Localização das fontes F-1 a F-14 e das consideradas na substituição combustível, modificação de tecnologia e adição da termelétrica

Tabela 5.22: Dados das fontes pontuais – Cenário 4

Fontes	Taxa de emissão (g/s)				Temp. (k)	Diâm. (m)	Vel. (m/s)	Altura (m)
	SO ₂	%	NO _x	%				
Total Ref.	989,28		178,84					
Redução de emissão (1)	-152,33		-34,08					
Outras fontes (2)	9,10	1,06	5,73	2,88				
Inclusão da termelétrica T1	7,63	0,89	30,00	15,10	357,75	5,6	18,14	38,1
Inclusão da termelétrica E1	2,04	0,24	15,10	7,60	459	3,8	40,0	35
Inclusão da termelétrica E2	0,42	0,05	3,05	1,54	450	3,0	12,7	25
Total	856,14	100,00	198,64	100,00				

- 1) Redução das emissões devido a substituição das fontes F-15 a F-19 que utilizam gás natural pelo sistema de cogeração a gás natural e substituição do óleo combustível pelo gás natural nas fontes F-23 a F-34.
- 2) Contribuição das fontes F-23 a F-34 queimando gás natural.

A tabela 5.22 mostra as mesmas considerações do cenário anterior onde a linha “Substituição” representa o total das emissões das fontes em que o óleo combustível será substituído pelo gás natural e as linhas “Fontes 23 a 34”, T1, E1 e E2 são as contribuições de cada grupo considerado.

a- Curvas de isoconcentração para o NOx

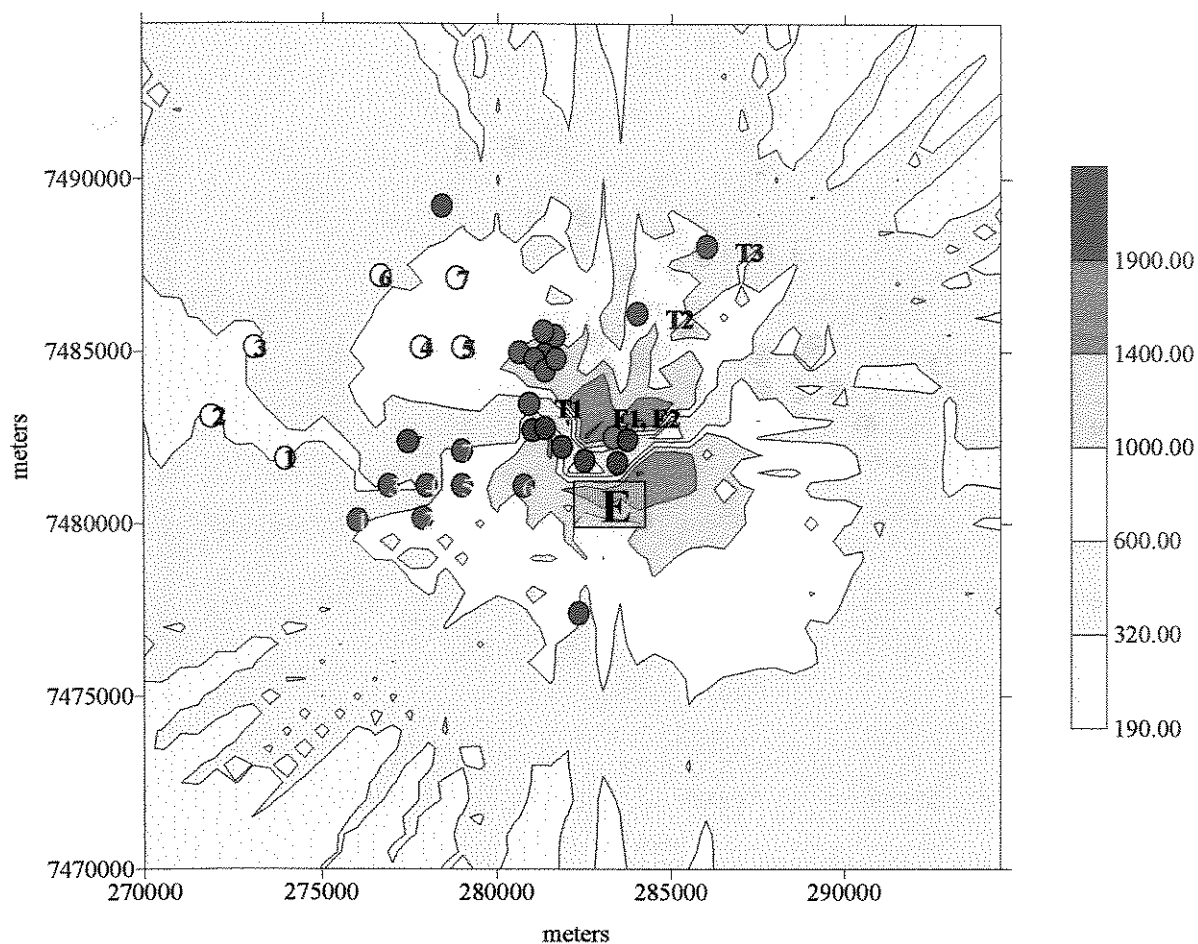
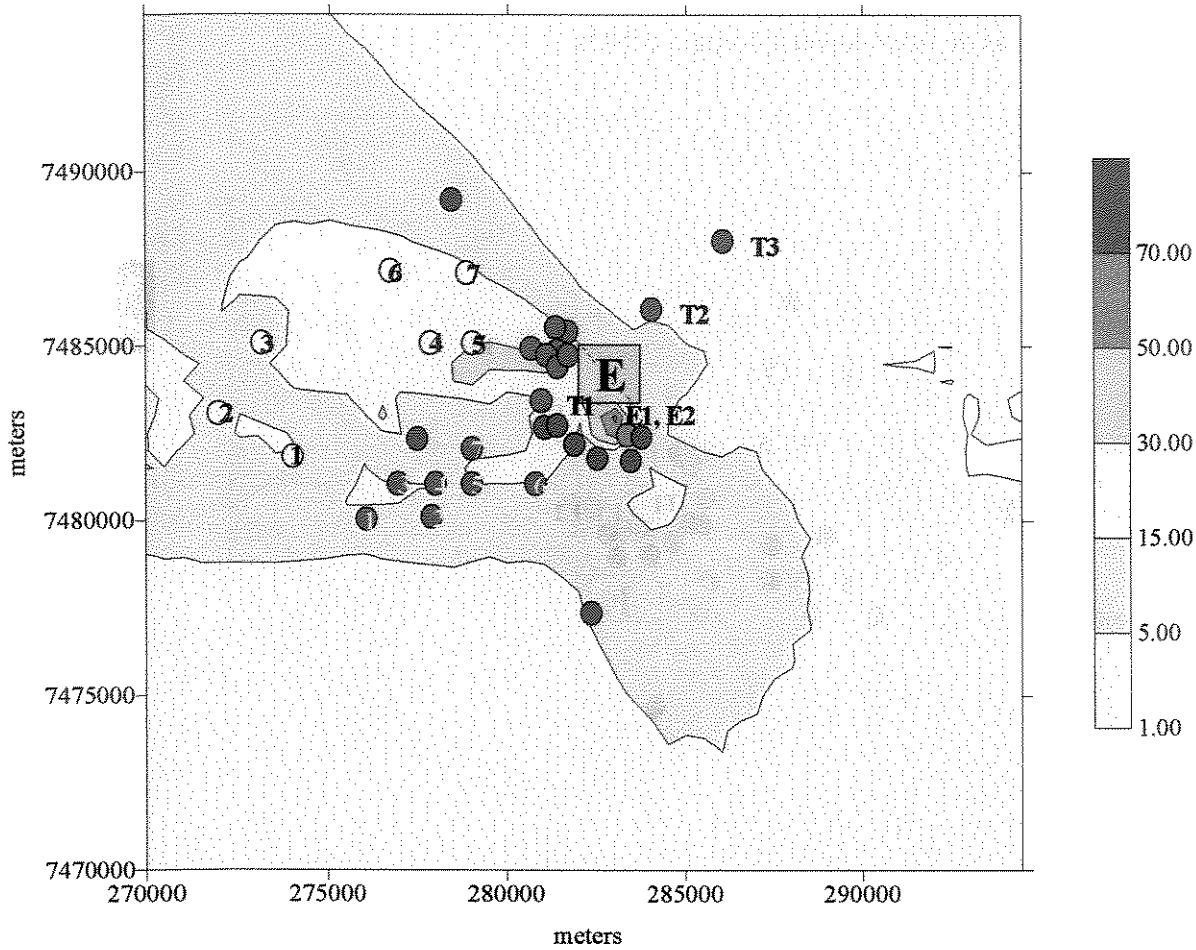


Figura 5.23: Valores máximos das concentrações médias horárias de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.23: Concentrações médias horárias e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	2035,38	2.010,85	X = 284.000 Y = 7.481.500
Menor Valor	234,04	190,11	
Valor Médio	566,05	485,56	



- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- fontes de emissões de poluentes F-22 a F-34 utilizando gás natural
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

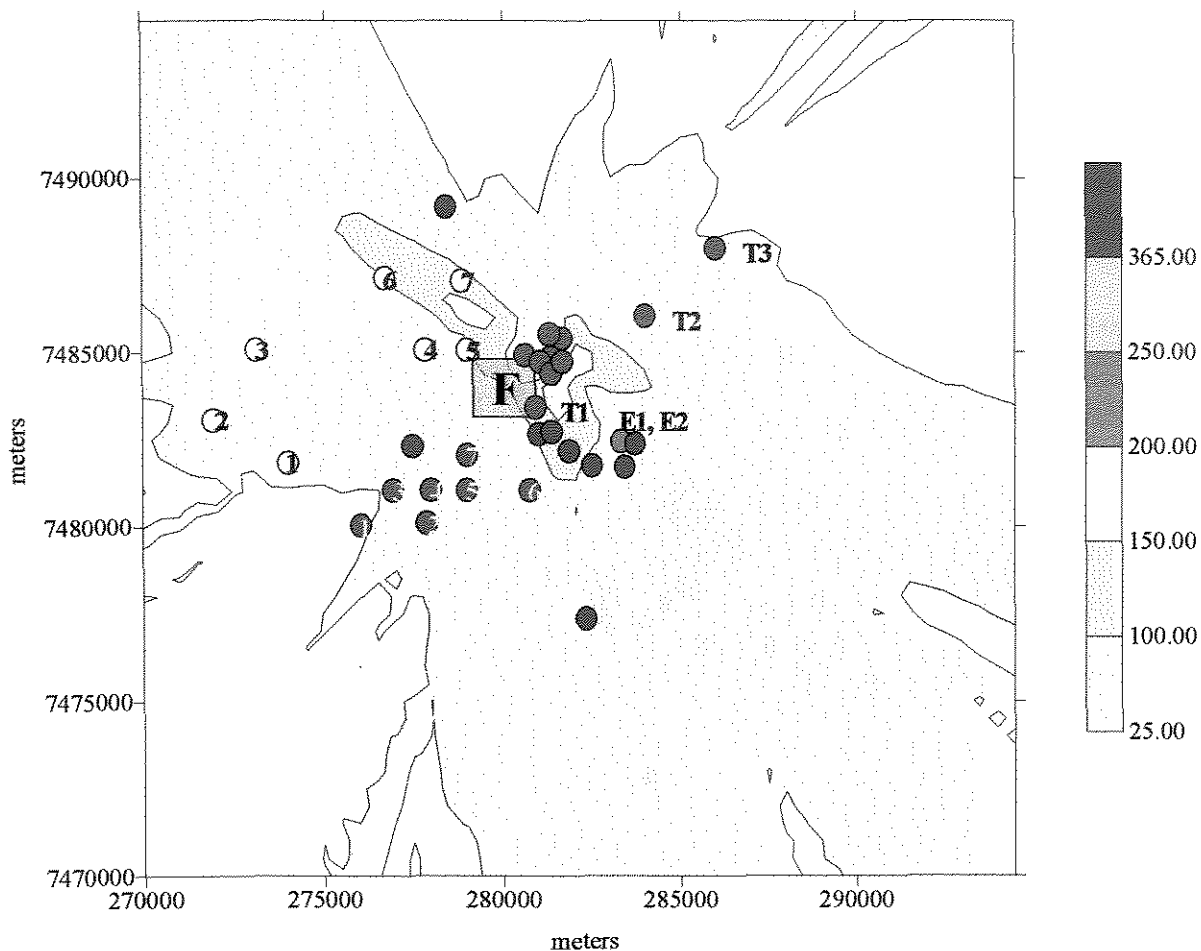
Figura 5.24: Valores das concentrações médias anuais de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabela 5.24: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

NOx	Concentração Referência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	85,13	75,98	X = 283.000 Y = 7.483.000
Menor Valor	0,95	0,84	
Valor Médio	6,89	5,52	

Os resultados deste cenário de acordo com o modelo são praticamente iguais aos do cenário 3, apesar do aumento das emissões provocadas pela termelétrica.

b- Curvas de isoconcentração para o SO_2

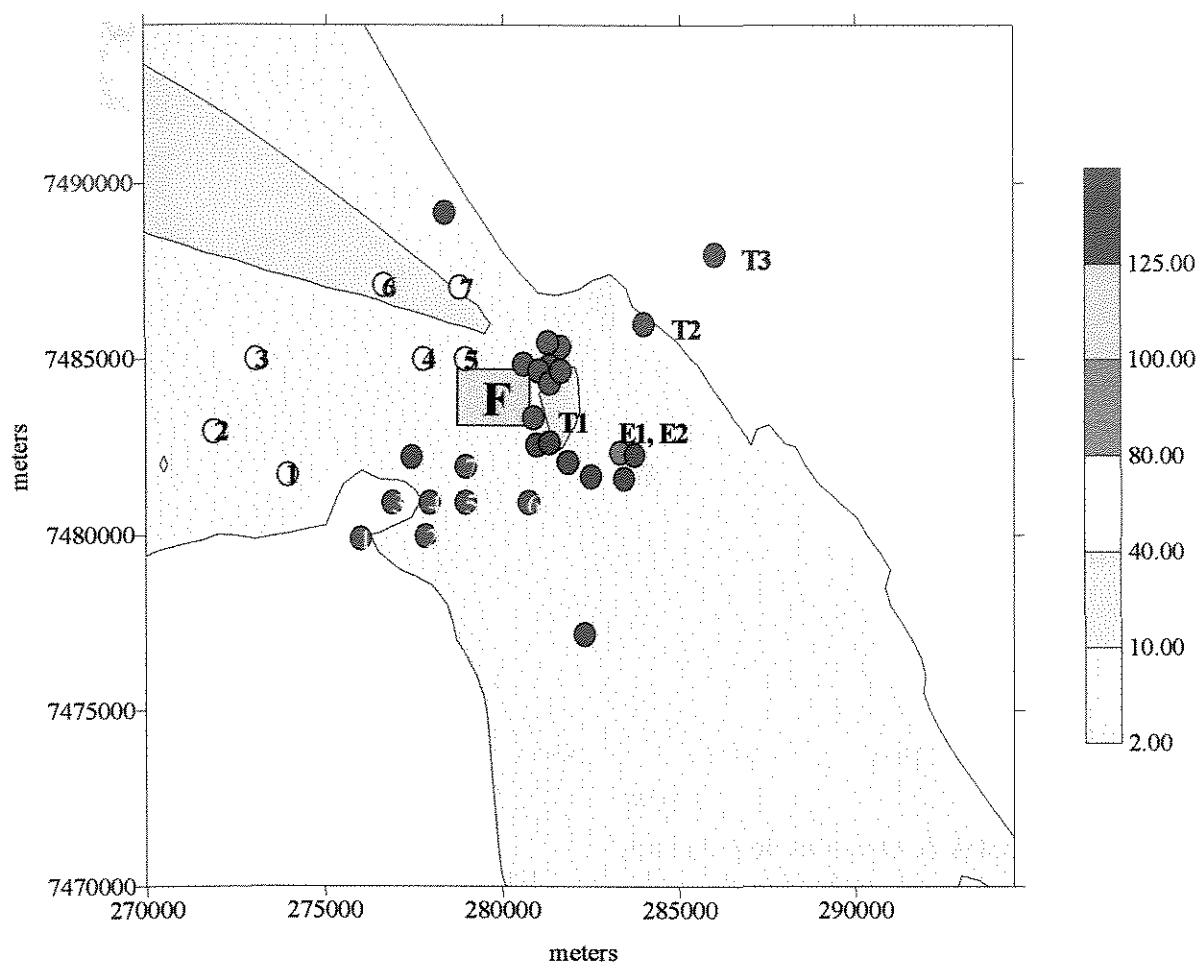


- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- fontes de emissões de poluentes F-22 a F-34 utilizando gás natural
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.25: Valores máximos das concentrações médias diárias de dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 5.25: Concentrações médias diárias e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência (µg/m ³)	Concentração (µg/m ³)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	480,80	196,26	X = 281.500 Y = 7.484.000
Menor Valor	25,37	11,33	
Valor Médio	85,83	39,24	



- fontes de emissões de poluentes
- fontes de emissões de poluentes E1 e E2 substituindo F-15 a F-19
- fontes de emissões de poluentes F-22 a F-34 utilizando gás natural
- pontos discretos na região central do município de Paulínia
- pontos discretos na região do bairro João Aranha no município de Paulínia

Figura 5.26: Valores máximos das concentrações médias anuais de dióxido de enxofre (µg/m³).

Tabela 5.26: Concentrações médias anuais e localização dos pontos de máximo

SO ₂	Concentração Referência (µg/m ³)	Concentração (µg/m ³)	Localização (Coordenadas Globais)
Maior Valor	129,80	13,43	X = 281.500 Y = 7.484.000
Menor Valor	1,82	0,55	
Valor Médio	13,16	2,88	

O SO₂ da termelétrica, como era de se esperar devido as emissões bem menores que o NO_x, também não causou variação na qualidade do ar sendo os resultados também praticamente iguais aos do cenário 3.

5.2 Análise dos resultados preditos pelo modelo de dispersão ISC3 das fontes consideradas nos cenários

O objetivo neste item é avaliar os resultados obtidos pelo modelo ISCST3 para os principais poluentes gasosos da combustão (NO_x e SO₂), abordando os seguintes aspectos:

- a - Distribuição dos poluentes na área de estudo;
- b - Análise das áreas impactadas pelas fontes consideradas e as alterações causadas nas pontos críticos da região sendo neste caso o centro de Paulínia e a região do Bairro João Aranha

Como resultado das simulações pode-se avaliar quais fontes tem efeito significativo na qualidade do ar uma vez que o modelo foi utilizado em trabalho anterior (Clemente, 2000), e forneceu resultados satisfatórios quando comparado com dados experimentais obtidos pela CETESB na estação de monitoramento, dentro da área selecionada no modelo.

5.2.1 Distribuição dos poluentes na área de estudo

Para análise das áreas atingidas pela poluição do ar foi necessário comparar a figura 4.1 (imagem de satélite onde observa-se as áreas urbanas e industriais, pág. 122), com as figuras das curvas de isoconcentração que estão com as mesmas coordenadas globais para identificação. Porém somente a análise das curvas de isoconcentração não permite o detalhamento dos pontos ou seja, se nos locais onde há maior concentração da população estas mudanças trazem algum benefício em termos da qualidade do ar. Portanto, é necessário então a discretização dos pontos para uma avaliação se as mudanças são relevantes para as áreas mais densamente povoadas.

O posicionamento das fontes de poluição no vale do rio Atibaia proporciona a primeira condição desfavorável para a dispersão dos poluentes e as calmarias e os ventos com baixa velocidade os episódio agudos de poluição. Durante o ano o de 1.999, por exemplo, ocorreram 924 horas de calmaria das quais 730h somente nos meses de inverno.

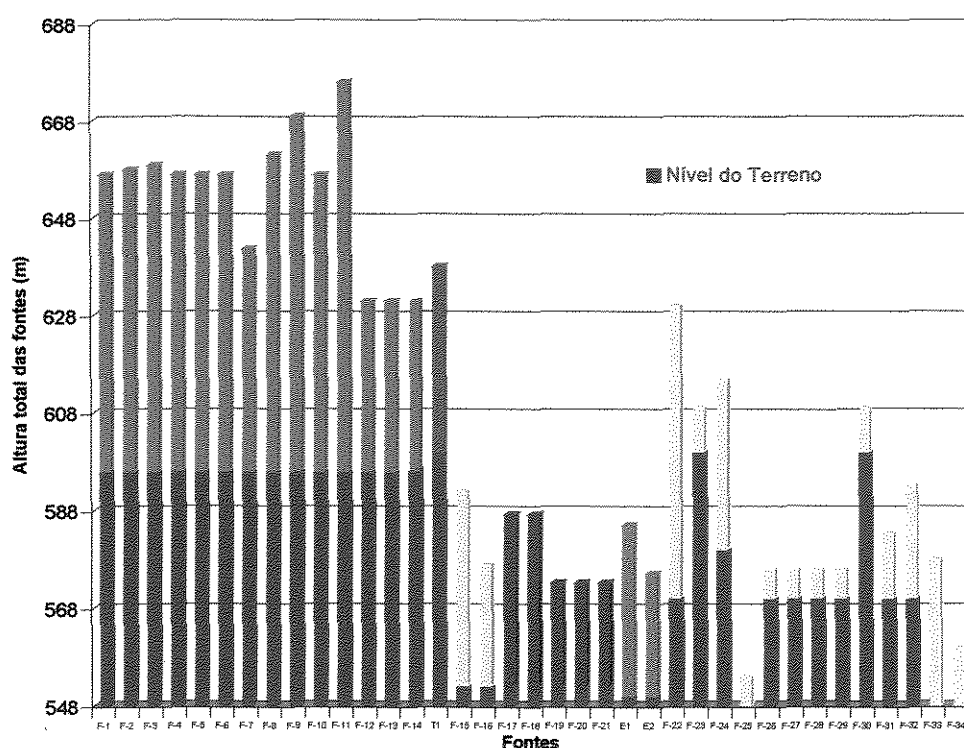


Figura 5.27: Altura total das fontes

A elevação do terreno onde estão localizadas as fontes: F-1 a F-14 e a termelétrica, proporciona a condição para dispersão dos poluentes apesar da calmaria. A figura 5.27 mostra a altura total destas fontes

Nota-se que todas as fontes localizadas no planalto (azuis e vermelha), tem como característica a altura de chaminé bastante elevada o que melhora a dispersão dos poluentes emitidos. O mesmo não acontece com as fontes localizadas na parte mais baixa da região (exceto F-23), onde a maioria das fontes está praticamente no mesmo nível do solo da cidade de Paulínia que tem em média 600m em relação ao nível do mar.

A análise comparativa entre os resultados preditos pelo modelo de dispersão ISC3 nas situações propostas tem como objetivo de não só de minimizar os efeitos causados pelas emissões de poluentes mas também de identificar quais fontes são responsáveis pelas maiores impactos ao meio e a as áreas de maior ocupação demográfica.

Os resultados das simulações estão resumidos na tabela 5.27. Nota-se que apesar das reduções das emissões obtidas em cada cenário, a topografia na região de estudo é um dos principais fatores que influenciam a dispersão dos poluentes e consequentemente as concentrações no nível do solo.

Na compilação dos dados da região de estudo percebe-se a importância da adequada localização das fontes de poluição dos novos projetos, não somente sob o aspecto da otimização da dispersão dos poluentes mas principalmente com objetivo de se evitar episódios agudos decorrentes de calmarias e da baixa altura da camada de inversão térmica, condições características no inverno da região.

No cenário 1, o impacto ambiental da adição da termelétrica sob o aspecto das emissões não traria alterações significativas sobre a qualidade do ar. Tanto os locais da fonte de emissão da termelétrica (T1), quanto os da T2, T3 e das fontes F-1 a F-14 estão situados no plano mais alto da região o que favorece a dispersão dos poluentes. De acordo com o modelo a integração da pluma criada pela termelétrica na posição T1 com as demais plumas formadas pelas fontes de F-1 a F-34 não alteraria a qualidade do ar de forma significativa.

Tabela 5.27: Resultado das Simulações

Cenários	Emissão de poluentes							
	NOx				SO2			
	Taxa de emissão (t/dia)	Variação (%)	Conc. Média Anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁽¹⁾	Variação (%)	Taxa de emissão (t/dia)	Variação (%)	Conc. Média Anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁽¹⁾	Variação (%)
Referência	15,45		6,89		85,47		13,16	
1	18,04	16,76	6,94	0,73	86,13	0,77	13,16	0
2	14,70	-4,85	5,65	18,00	75,79	11,33	7,20	-45,29
3	14,57	-5,70	5,46	-20,75	73,31	-14,23	2,87	-78,19
4	17,16	11,08	5,52	-19,88	73,97	-13,46	2,88	-78,12

⁽¹⁾ Os valores destas colunas representam os valores médios da concentração média anual.

Todos os pontos com os maiores valores da concentração para a máxima média horária e média anual do NOx e de máxima média diária e média anual para o SO₂ são os iguais em termos de localização e muito próximos aos valores de concentração do cenário referência.

Considerando unicamente a contribuição das emissões de NOx da termelétrica (T1), o maior valor encontrado para a máxima média horária foi de $43,87\mu\text{g}/\text{m}^3$, conforme mostrado mais detalhadamente na tabela 5.28. Para o SO₂ o maior valor encontrado para a máxima média diária é de $1,8\mu\text{g}/\text{m}^3$ e para a máxima média anual foi de $9,74 \times 10^{-2}$.

Tabela 5.28: Impacto causado pela termelétrica para o NOx

Período	Concentração Máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Maior Valor	Menor Valor	Valor Médio
Horário	43,87	0,045	11,01
Anual	0,38	$2,2 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-2}$

NO EIA-RIMA elaborado para Companhia Termelétrica do Planalto Paulista (Jaako Pöyri Engenharia, 1999), foi considerada a TPP como a única fonte de emissão desta região

de estudo cujos os resultados são apresentados na tabela 5.29, juntamente com os resultado deste estudo que também considerou a TPP como a única fonte de emissão. Pode-se fazer uma comparação dos resultados fornecidos pelo EIA-RIMA com os resultados obtidos neste estudo em condições semelhantes pois os anos em que foram baseadas as condições atmosféricas são diferentes. Para o EIA-RIMA não são conhecidas tanto as condições atmosférica quanto o ano de ocorrência. Neste estudo foi utilizado o mesmo banco de dados das simulações anteriores.

Tabela 5.29: Resultados EIA-RIMA e ISCST3

Simulação Fontes	Concentração de SO ₂ (µg/m ³)		Concentração de NOx (µg/m ³)	
	Média Máxima de 24h		Máxima Média de 1h	
	EIA-RIMA	ISCST3 (este estudo)	EIA-RIMA	ISCST3 (este estudo)
Chaminé 1	0,77	1,88	27,28	43,87
3 Chaminés	2,09	5,15	72,36	107,84

Observações:

1. O EIA-RIMA faz 4 simulações para TPP, pois considera duas situações: a primeira com uma chaminé e uma segundo com três chaminés iguais em operação.
2. Nas taxas de emissão foram considerados valores diferentes pois de acordo com o EIA-RIMA o fabricante dos equipamentos prevê uma emissão máxima de 2,85g/s. Porém com base no teor máximo de 110mg/Nm³ de S contido no gás natural e um consumo de 125.000Nm³/h resultam numa emissão de SO₂ igual a 7,64g/s.
3. Neste estudo foi considerado apenas uma fonte para a TPP. Somente neste caso é mostrado o resultado da simulação para três chaminés.
4. O EIA-RIMA apresenta somente valores do NOx para máxima horária e para o SO₂ de máxima diária.

A diferença de 88,45% nos resultados das simulações para a condição com uma chaminé e de 49,03% para condição com 3 chaminés na concentração do NOx pode ser

explicada devido as diferenças dos valores contidos nos bancos meteorológicos, uma vez que os modelos utilizados foram basicamente os mesmos.

Como também já comentado neste capítulo a exclusão da fonte F-11 que está localizada na parte mais alta da região e cuja emissão tem a maior taxa representando 44,80% do total não altera a concentração do SO₂ na área de estudo. Além do fato da pequena alteração nos valores médios das médias diárias e anual, a localização e concentração do ponto do maior valor diário encontrado não se altera. Isto comprova o fato de que eventos de curta duração nesta região são devido as emissões das fontes localizadas em locais de dispersão deficiente.

No cenário 2 a redução de 4,85% nas emissões de NO_x não tem um resultado significativo na melhoria da qualidade do ar, porém a substituição do óleo combustível para o gás natural diminui significativamente as emissões de SO₂ em quase 10t/dia. Esta redução de 11,33% resulta numa sensível melhora na qualidade do ar ambiente

Em termos de comparação para o mesmo ponto que no cenário referência onde estão localizados os maiores valores encontrados para a máxima média horária de 2035,38µg/m³ e para média anual de 85,13µg/m³, neste cenário foi de 2.010,90µg/m³ para a máxima média horária e de 75,83µg/m³ para a média anual. Para o SO₂ os pontos onde estão localizados os maiores valores encontrados para as máxima média diária do cenário referência que é de 480,80µg/m³ e para média anual de 129,80µg/m³ são reduzidos no cenário 2 para 312,86µg/m³ e 104,48µg/m³. Como esta análise é feita em termos qualitativos, a redução da concentração de SO₂ do cenário referência de 13,16µg/m³ para 7,20µg/m³ verificada no valor médio da média anual proporciona sem dúvida a melhora na qualidade do ar .

Tabela 5.30: Resultados das simulações com termelétrica E1, E2 e das caldeiras a óleo combustível

Simulação Fontes	Concentração de SO ₂ (µg/m ³)		Concentração de NO _x (µg/m ³)	
	Média Máxima 24h	Média Anual	Máxima Média 1h	Média Anual
CALDEIRAS	480,80	49,20	228,91	11,55
E1, E2	0,40	6,39x10 ⁻²	22,51	1,44

Se forem avaliados os resultados da mesma forma como foi feito no EIA-RIMA da TPP, ou seja, considerando as emissões de NO_x e SO₂ somente das fontes envolvidas na substituição, são obtidos os seguintes resultados apresentados na tabela 5.30. Estes resultados consideram somente as emissões das caldeiras F-15 a F-19 e sua substituição pelo processo de co-geração a gás natural.

Sem considerar a contribuição das demais fontes de poluição que compõe o cenário referência, os resultados desta simulação são diferentes porém a análise revela detalhes que merecem atenção. Em primeiro lugar, verifica-se que os resultados desta simulação, onde são obtidos os valores da máxima média diária para o SO₂ são iguais aos valores da máxima média diária obtidos no cenário referência e ocorrem no mesmo ponto. Este resultado sugere que a ocorrência deste evento de máximo é provocado pelas caldeiras localizadas em áreas onde a dispersão não é favorecida. A utilização de um combustível praticamente isento de enxofre faz com que as concentrações resultantes no ar atmosférico sejam insignificantes. Em segundo lugar, em relação ao NO_x a substituição também é válida, apesar da pequena diminuição da taxa de emissões das caldeiras (fontes de F-15 a F-19), que totalizam 26,88g/s e que seriam reduzidas para 18,15g/s no sistema de co-geração. A substituição é válida pois se for considerado somente as emissões das caldeiras, o valor médio das médias anual na região de estudo seria de 1,4µg/m³ e para o sistema de co-geração a gás natural seria de 0,2µg/m³, o que representa de acordo com o modelo uma redução de 85,7%.

Os valores mostrados na tabela 5.31 são os resultados fornecidos no Relatório Ambiental Preliminar (MPS, 2000), juntamente com os resultados obtidos pelas simulações feitas neste trabalho. Os valores das emissões de SO₂ não são mostrados no Relatório Ambiental Preliminar.

Tabela 5.31: Resultados das simulações deste trabalho e do R.A.P (MPS, 2000)

Simulação Fontes	Concentração de SO ₂ (µg/m ³)		Concentração de NO _x (µg/m ³)	
	Média Máxima 24h	Média Anual	Máxima Média 1h	Média Anual
E W (RAP)	-----	-----	6,1	0,50
E W (ISC3)	0,40	6,39x10 ⁻²	22,51	1,44

As seguintes observações devem ser feitas na análise dos resultados

- 1- os valores das emissões para o NOx para as duas simulações são diferentes. O R.A.P. utiliza as emissões de NOx com valores de 8,4g/s e 2,1g/s. Porém, o Relatório Ambiental Preliminar no parágrafo que trata das emissões de NOx menciona que “este sistema de controle asseguram uma emissão não superior a 25ppm (51mg/Nm³), na condição seca e a 15% de O₂”. Neste estudo foi considerada a emissão de NOx de 15,01g/s e 3,05g/s calculadas com base nos dados acima .
- 2- o maior valor encontrado para a máxima média horária neste estudo foi 269% maior que para dado fornecido pelo R.A.P., porém os maiores valores para a média anual são bastante próximos. Tal fato é devido à consideração da existência de somente uma fonte de poluição que faz com que as concentrações na região sejam bastante reduzidas.

No cenário 3 tem-se a melhor condição em termos de qualidade do ar: é a maior redução dos poluentes e principalmente nas regiões com dispersão mais deficiente. Uma redução nas emissões de SO₂ em 12,16 t/dia resulta numa diminuição de 77,51% na concentração deste poluente no ar ambiente. Para o NOx uma redução de 0,88 t/dia não melhora significativamente a qualidade do ar, pois nas emissões das fontes que estariam utilizando o gás natural ainda geram uma quantidade que não pode ser desprezada. A redução das emissões em todo o cenário representa 5,70% do total do cenário referência. A diminuição no valor médio da média anual é de 20,75µg/m³ o que acaba sendo representativo uma vez que as fontes em questão estão localizadas em áreas cuja dispersão é deficiente.

Numa comparação com o cenário referência a concentração no ponto de máximo foi reduzido de forma quase insignificante de 2.035,38µg/m³ para 2.010,85µg/m³ e na média anual de 85,13µg/m³ para 75,87µg/m³. Ainda assim as maiores concentrações na média anual estão na região A, cujos valores estão bem acima do valor do padrão primário. Para o SO₂ as seguintes reduções são obtidas para os mesmos pontos em relação ao cenário referência: máxima 24hr: de 480µg/m³ para 76,40µg/m³ e na média anual de 129,88µg/m³ para 8,31µg/m³.

Se for considerado apenas as fontes localizadas no vale, ou seja, F-15 a F-34, serão obtidos os seguintes resultados nas simulações utilizando óleo combustível e gás natural e mostrados na tabela 5.32.

Tabela 5.32: Resultados do cenário considerando somente as fontes do vale

Simulação Fontes	Concentração de SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Concentração de NO _x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Média Máxima 24h	Média Anual	Máxima Média 1h	Média Anual
Óleo combustível	480,80	126,67	2035,38	85,13
Gás natural	15,22	5,10	195,50	20,18

Dos resultados acima pode-se ver que se for considerado somente as fontes do vale após as substituições, as concentrações de NO_x são bastante reduzidas quando comparados aos valores obtidos no cenário de referência quanto as fontes do vale que foi de 2.035,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para máxima horária e de 85,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média anual.

Para o SO₂ as reduções são mais significativas principalmente considerando que as emissões deste poluente com o gás natural são mínimas. Comparando os resultados das tabelas 5.5. e 5.6 vê-se que os valores das médias máxima diária e anual são iguais aos obtidos nas simulações considerando só as fontes do vale. Pode-se dizer pelos resultados das simulações para o NO_x e SO₂, que na área de estudo, estas fontes situadas em locais cuja a dispersão é desfavorável são as que contribuem significativamente para os eventos agudos de poluição.

Para o cenário 4 os mesmos valores obtidos no cenário 3 se repetem uma vez que a termelétrica está localizada numa região de pequena influência sobre a área de estudo. As variações ocorridas nos pontos de máximo da situação referência para este cenário são praticamente iguais a situação anterior. Para o mesmo ponto de máxima horária do cenário referência obtém-se 2.010,85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e para média anual 75,87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Para o SO₂ obtém-se para máxima diária 76,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e para média anual 94,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

5.3 Análise das áreas atingidas mais densamente habitadas

O objetivo deste item é determinar os impactos das emissões em pontos específicos, ou seja, saber se as modificações introduzidas em cada cenário trazem algum benefício em termos de qualidade do ar para as áreas mais densamente povoadas. Para esta análise foram considerados 14 pontos: 7 pontos para a área central e 7 para a região do bairro João Aranha .

Na visualização da área de estudo da figura 5.28, tem-se a localização das fontes de poluição e as áreas de ocupação antrópica. Os círculos em vermelho representam as fontes industriais de poluição. A região demarcada em laranja representa a área mais central do município de Paulínia enquanto que a marrom refere-se a região do bairro João Aranha. Os círculos amarelos são os pontos discretos de cada região.

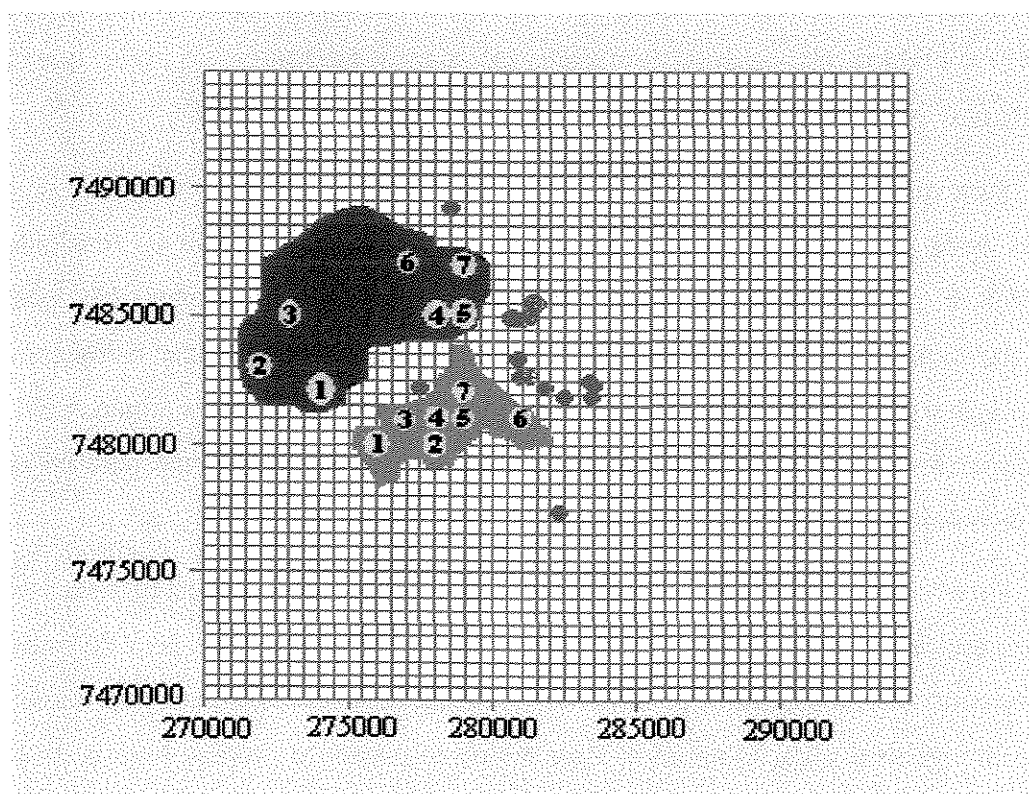


Figura 5.28: Localização das fontes e os pontos discretos em Paulínia e no bairro João Aranha

Nestes pontos discretos foram considerados os valores encontrados para a máxima média horária e a média anual do NO_x e a máxima média diária de média anual para o SO₂ para cada cenário possibilitando uma comparação de qual situação é melhor para cada ponto destes locais.

A média aritmética para cada local proporciona uma noção do resultado dessas alterações.

a- CENTRO DE PAULÍNIA

Para a região central de Paulínia os resultados para o NO_x são apresentados nas tabelas 5.33 com os valores máximos da média horária e 5.34 com os valores da média anual. Para o SO₂ os valores máximos da média diária estão na tabela 5.35 e os valores da média anual na tabela 5.36. Estes valores correspondem a maior concentração calculada nestes pontos.

RESULTADOS PARA NO_x

Tabela 5.33: Concentração máxima média horária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
276000	7480000	1	664,64	664,64	590,00	587,13	587,13
278000	7480000	2	775,13	775,13	717,34	709,97	709,97
277000	7481000	3	328,10	328,10	308,94	309,03	309,03
278000	7481000	4	360,00	360,00	344,24	344,28	344,28
279000	7481000	5	912,71	912,71	845,45	841,65	841,65
281000	7481000	6	1.384,27	1.384,27	1.294,22	1.283,30	1.283,30
279000	7482000	7	782,65	782,65	757,10	757,68	757,68
Média dos pontos			743.93	743.93	693.90	690.43	690.43

Tabela 5.34: Concentração média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
276000	7480000	1	10,04	10,05	7,94	7,68	7,70
278000	7480000	2	11,32	11,34	9,47	8,26	8,84
277000	7481000	3	5,11	5,12	4,60	4,41	4,42
278000	7481000	4	5,61	5,62	5,13	4,84	4,85
279000	7481000	5	18,60	18,61	15,31	14,59	14,62
281000	7481000	6	16,10	16,15	13,19	13,34	13,40
279000	7482000	7	13,38	13,40	11,86	11,51	11,53
Média dos pontos			11,45	11,47	9,64	9,23	9,34

Nas regiões centrais da cidade as condições dos diversos cenários não alteram as concentrações de NO_x. No entanto, pode-se notar que quando faz-se as alterações nas fontes do vale é que as concentrações nesta área da cidade são reduzidas. A pequena redução das emissões pouco favorece a melhora da qualidade do ar, pois como foi dito anteriormente, as reduções são pequenas quando comparadas como total das emissões.

RESULTADOS PARA O SO₂

Tabela: 5.35: Concentração máxima média diária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
276000	7480000	1	111,24	110,71	67,36	23,75	23,91
278000	7480000	2	161,89	161,87	137,97	32,34	32,34
277000	7481000	3	42,62	42,55	32,74	28,22	28,33
278000	7481000	4	48,67	48,57	42,56	36,74	36,82
279000	7481000	5	168,78	168,77	135,84	41,14	41,18
281000	7481000	6	159,69	159,70	109,57	86,56	87,10
279000	7482000	7	71,20	69,94	52,66	46,49	46,51
Média dos pontos			109,16	108,87	82,67	42,18	42,31

Tabela 5.36: Média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
276000	7480000	1	18,25	18,20	8,42	2,17	2,21
278000	7480000	2	26,03	26,00	17,48	3,03	3,14
277000	7481000	3	8,11	8,05	5,67	1,85	1,88
278000	7481000	4	10,68	10,61	8,46	2,27	2,31
279000	7481000	5	34,80	34,65	19,63	3,44	3,56
281000	7481000	6	27,39	27,25	17,32	6,19	6,25
279000	7482000	7	17,45	17,14	10,27	2,91	2,95
Média dos pontos			20,39	20,27	12,46	3,12	3,19

No caso do SO_2 , pode-se concluir que em todos os cenários onde se considera a substituição há uma redução significativa da concentração. Porém quando se substitui o óleo combustível pelo gás natural em todas as fontes do vale as reduções das concentrações são muito mais importante para esta região, pois existe um ganho real em termos de qualidade do ar. Com base nestes resultados pode-se concluir que as fontes do vale tem uma influência muito grande nesta área.

b- *BAIRRO JOÃO ARANHA*

Para a região do bairro João Aranha, os resultados para o NO_x são apresentados nas tabelas 5.35 com os valores máximos da média horária e 5.36 com os valores da média anual. Para o SO_2 os valores máximos da média diária estão na tabela 5.37 e os valores da média anual na tabela 5.38. Estes valores correspondem a maior concentração calculada nestes pontos.

RESULTADOS PARA NO_xTabela 5.37: Máxima horária ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
274000	7482000	1	307,56	307,56	276,75	270,83	270,83
272000	7483000	2	417,10	417,10	355,91	356,03	356,03
273000	7485000	3	426,16	426,16	363,12	363,88	363,88
278000	7485000	4	828,51	828,51	742,48	738,25	738,25
279000	7485000	5	945,92	945,92	859,66	845,68	845,68
277000	7487000	6	677,03	677,03	595,87	594,74	594,84
279000	7487000	7	786,05	786,05	698,44	700,27	701,44
Média dos pontos			626.90	626.90	556.03	552.81	552.99

Tabela 5.38: Média anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
274000	7482000	1	5,89	5,91	5,17	4,91	4,93
272000	7483000	2	8,74	8,77	7,38	6,92	6,95
273000	7485000	3	11,73	11,78	9,88	9,23	9,28
278000	7485000	4	34,64	34,76	26,47	25,51	25,62
279000	7485000	5	40,08	40,21	31,22	30,29	30,41
277000	7487000	6	24,83	25,13	19,26	18,83	19,13
279000	7487000	7	21,45	21,54	16,81	16,55	16,64
Média dos pontos			21.05	21.16	16.60	16.03	16.14

Da mesma forma que na região central da cidade de Paulínia pode-se afirmar que tais modificações pouco contribuem para a melhoria da qualidade do ar na região. O fato que chama a atenção é que os valores das máximas horárias são menores que das áreas centrais porém as médias anuais são bem mais elevadas o que permite dizer que a qualidade do ar atmosférico nesta região é mais comprometida e que os eventos agudos de poluição na região central são provocados pelas fontes do vale cujas emissões são menores que as que impactam a região do Bairro João Aranha.

RESULTADOS PARA O SO₂Tabela 5.39: Máximas média diária (µg/m³)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
274000	7482000	1	54,19	53,72	36,72	27,42	27,43
272000	7483000	2	107,14	106,79	72,27	29,86	30,16
273000	7485000	3	88,50	88,25	62,78	32,26	32,28
278000	7485000	4	183,17	183,10	95,59	75,36	75,46
279000	7485000	5	182,76	182,86	127,04	98,44	98,84
277000	7487000	6	176,69	177,22	122,82	109,61	110,20
279000	7487000	7	224,26	224,22	121,12	114,34	114,72
Média dos pontos			145,24	145,17	91,19	69,61	69,87

Tabela 5.40: Média anual (µg/m³)

Localização		Identificação	Cenários				
			Referência	1	2	3	4
274000	7482000	1	11,23	11,17	7,89	2,32	2,37
272000	7483000	2	19,34	19,28	12,94	3,11	3,20
273000	7485000	3	26,79	26,73	17,92	4,05	4,17
278000	7485000	4	64,32	64,26	25,22	7,64	7,71
279000	7485000	5	68,36	68,22	25,98	8,41	8,47
277000	7487000	6	48,56	48,59	21,01	1,92	12,02
279000	7487000	7	38,86	38,83	16,34	9,50	9,55
Média dos pontos			39,64	39,58	18,19	5,28	6,78
CETESB			28,00				

Para o SO₂ a situação do bairro também é mais crítica do que a região central. Não somente pelos maiores valores nos eventos de máxima diária mas principalmente pelos valores da média anual. O cenário referência cujas emissões de poluentes mais se aproxima as condições reais da região de estudo mostra que a concentração de SO₂ é quase 95% maior que a da região central.

Com o intuito mostrar a confiabilidade dos resultados das simulações está mostrado na tabela 5.38 o valor obtido pela CETESB em um amostrador localizado no Sítio

Bonfim nas coordenadas $X=280.500$ e $Y=7.486.500$, próximo a Petrobrás que refere-se ao ano de 1.998. Este amostrador no Sítio Bonfim está próximo do ponto nº 7 para o Bairro João Aranha. Na tabela 5.39 está mostrada a comparação entre os dados do Laboratório Móvel da Unicamp localizado no Bairro João Aranha nas coordenadas $X=276.334,270$ e $Y=7.438.851,752$ com o ponto de coordenadas globais $X=276.500$, $Y=7.486.500$. O período de amostragem com o Laboratório móvel neste local foi de 01/11/2000 a 30/06/2001. Como este local ficou distante dos pontos discretos fez-se a comparação com dados do cenário referência mais próximos ao local.

Como pode ser observado apesar das diferentes condições meteorológicas e dos períodos de tempo, existe uma concordância bastante grande nos resultados o que vale dizer que apesar do modelo não estar validado tais resultados podem ser utilizados para planejar o desenvolvimento industrial desta e de outras regiões.

Tabela 5.41: Concentração dos poluentes NO_x e SO_2 para o ponto $X=276.500$, $Y=7.483.500$

LOCAL	Concentração NO_x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Máx. Média Horária	Média Anual	Máx. Média Diária	Média Anual
Medido pelo Laboratório Móvel	540,64	59,10	72,91	15,17
Predito pelo Modelo	751,75	34,61	184,41	75,76

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Capítulo 6: Conclusões:

O presente trabalho consistiu de duas partes distintas, sendo a primeira a elaboração do inventário de emissões das fontes para os diversos cenários, tomando como base o inventário de referência atualizado, que representa o princípio da utilização do gás natural, quando somente a refinaria estava queimando este combustível. A segunda parte é o estudo da dispersão dos poluentes empregando o modelo matemático ISC3 através das simulações nas condições dos diversos cenários propostos em comparação com a situação de referência.

Observa-se na região de Paulínia duas tendências claras do ponto de vista do uso do gás natural: a substituição do óleo combustível para a redução das emissões dos poluentes, motivada ou obrigada pelo poder público para melhorar a qualidade do ar, em que se destaca o interesse ambiental; e a intenção de grupos empresariais na instalação de centrais de geração de energia elétrica usando o gás natural, em que se destaca o interesse econômico. Apesar da desistência do empreendedor da implantação da termelétrica denominada “TPP”, este ou outro projeto similar pode voltar à discussão a qualquer momento, como proposta do mesmo ou outro grupo empresarial. Desta forma, considerou-se de suma importância a manutenção de um cenário que contemplasse uma termelétrica do porte da TPP na região. Os demais cenários considerados são factíveis porque neles estão contidas as intenções manifestas e/ou compromissos assumidos em Termos de Ajustamento de Conduta com o poder público de algumas indústrias.

Apesar do longo período decorrido após a disponibilidade do gás natural, ainda hoje as principais fontes ainda não tiveram as alterações significativas das suas emissões. Nas fontes de F-15 a F-19, estas emissões não sofreram alterações uma vez que o projeto de cogeração proposto inicialmente ainda não foi implantado. Nas fontes de F1 a F-14, apesar de já utilizar intensivamente o gás natural nos seus fornos, caldeiras e turbinas, as principais fontes de SO₂ e NO₂ não tiveram suas emissões alteradas significativamente pois queimam correntes residuais de processo que não podem ser eliminadas ou substituídas.

Em termos de dispersão de poluentes para a instalação de novas fontes de poluição este estudo é provavelmente o mais completo já realizado, principalmente quando comparado com os EIA-RIMA que avaliam somente a fonte a ser instalada, como também dificilmente trazem opções de localizações para a execução do projeto.

A característica do vento com direção sudeste predominante na região influencia fortemente as curvas de isoconcentração dos poluentes para as médias anuais em relação a sua localização. Os efeitos de calmaria têm uma grande influência nas máximas médias horárias e diárias. Isto se deve ao fato de que o mecanismo predominante de dispersão é a diluição pela ação dos ventos. Pelo mesmo motivo, nota-se que os eventos das máximas horárias ou diárias tem ocorrência mais próxima das fontes de emissão do que os pontos de máximo das médias anuais.

Quanto a avaliação da qualidade do ar face aos vários cenários considerados, dois aspectos são considerados. Primeiramente quanto ao impacto do gás natural em relação aos poluentes emitidos (dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio), e em segundo lugar quanto a utilização do modelo de dispersão ISC3.

Dióxido de enxofre

A utilização do gás natural em substituição ao óleo combustível é vantajosa para a redução das emissões de SO_2 em todos os cenários, mas principalmente nas fontes localizadas na parte mais baixa da região onde, além da dispersão ser deficiente, a altura em que as emissões são lançadas (altura do terreno em relação ao nível do mar mais a altura das chaminés), são mais baixas e estão praticamente no mesmo nível da área urbana da cidade de Paulínia.

As fontes localizadas no vale são as responsáveis tanto pelos eventos de máxima diária como também contribuem de modo significativo para o alto valor da concentração na média anual. Com relação a concentração no ar atmosférico, existe uma melhora significativa na qualidade em termos de média diária e médias anuais, a partir do segundo cenário quando se considera a substituição das caldeiras a óleo combustível (situadas no vale), pelo sistema de cogeração com a utilização do gás natural.

As maiores reduções das emissões ocorrem no cenário 3, quando todas as demais fontes (F-21 a F-34), localizadas no vale do rio Atibaia têm o óleo combustível substituído pelo gás natural.

Com base nos resultados obtidos nas simulações, pode-se concluir que as fontes situadas nas cotas de elevação mais baixas, situadas basicamente no vale do rio Atibaia, têm impactos mais significativos sobre a qualidade do ar do que as fontes situadas nas cotas

mais elevadas. Isto se deve às condições de dispersão mais favoráveis no planalto combinado com o fato de que as fontes ali localizadas possuem chaminés mais elevadas.

Nos pontos discretos para a as duas regiões obteve-se resultados distintos. A região central da cidade, que está mais próxima das fontes de emissões, tem concentrações menores que no Bairro João Aranha tanto nas médias de curto período quanto as anuais. A predominância do vento Sudeste faz com que a pluma das emissões das fontes localizadas no vale tenham um efeito menor nesta área.

A região correspondente ao Bairro João Aranha está dividida em duas áreas menores: o local identificado pelos pontos 1,2 e 3 corresponde aos bairros CDHU e D. Edith C. Fávoro e o Bairro João Aranha propriamente, identificado pelos pontos 4, 5, 6 e 7, o qual tem as maiores taxas nas médias diárias e anual e recebe (de acordo com as curvas de isoconcentração), principalmente as emissões provenientes das fontes localizadas no vale, de acordo com os resultados obtidos nos diferentes cenários. Os pontos 1, 2 e 3 desta região tem os valores das concentrações médias anuais semelhantes ao da área central.

Dióxido de Nitrogênio

Para o NO_x, o resultado é muito diferente: as alterações das emissões nos diversos cenários não alteram de forma significativa a concentração no ar ambiente. No cenário 1, onde o aumento das emissões é devido a implantação da termelétrica, as concentrações no nível do solo praticamente não se alteraram. Isto é devido a sua localização no planalto e a altura da chaminé. Nos cenários onde ocorreram as reduções nas emissões, uma das causas da pequena diminuição da concentração na atmosfera observada nos resultados é que, apesar da substituição pelo gás natural, este combustível também continua com emissões relativamente altas de NO_x, uma vez que predomina a formação do NO_x térmico nos processos de combustão. O outro fator a ser considerado é que fontes de emissões de NO_x provenientes de gases residuais de processos localizadas próximas as margens do rio Atibaia não sofreram e não sofrerão redução.

Pode-se concluir também que valores dos resultados das concentrações para o NO_x em todos os cenários, foram bastante elevados nas máximas médias horárias, quando comparado com dados medidos da região. Isto pode ser explicado pelo fato de não ter sido considerado o descaimento do NO_x devido às reações fotoquímicas. O outro fato é que o

modelo faz a consideração das condições atmosféricas estáticas durante o período de 1 hora obtendo-se resultados nas médias de curto espaço de tempo bastante conservadores.

Do ponto de vista qualitativo, os resultados obtidos para o NO_x nos pontos discretos nas duas regiões também são semelhantes aos do SO₂. Os valores máximos das médias horárias são maiores na região do Bairro João Aranha especificamente nos pontos 4, 5, 6 e 7. Os pontos 1, 2 e 3 desta região tem valores médios menores que os da região central. Prevê-se, portanto, que não haverá em nenhum dos pontos discretos das duas áreas uma melhora significativa na qualidade do ar no que se refere às concentrações de NO_x.

De forma geral, o uso de gás natural nas indústria de Paulínia trará benefícios em termos de reduções das concentrações de dióxidos de enxofre no ar (que não está entre os poluentes prioritários no momento), e provavelmente em termos de material particulado (não abordado neste trabalho), mas pouco alterará a situação em termos de óxidos de nitrogênio, quem têm grande importância por participar das reações fotoquímicas na atmosfera, produzindo ozônio troposférico, que constitui o maior desafio em termos de controle da poluição do ar no momento.

A implantação de termelétricas na região, como o exemplo da TPP, apesar de não alterar significativamente a qualidade do ar na região em termos de NO₂ em função da altura de chaminé e localização favorável à dispersão de poluentes, seu impacto no que se refere a formação de poluentes fotoquímicos (principalmente o ozônio), não pode ser desconsiderado. O resultado obtido de que a concentração no nível do solo praticamente não se altera não significa que as plumas de NO_x da termelétrica e de COV existente devido as inúmeras atividades industriais não produzam ozônio troposférico, principalmente em outras altitudes onde a concentração destes precursores podem ser maiores do que aquela encontrada no nível do solo. O aumento de concentração dos poluentes devido aos efeitos de calmaria em conjunto com a diminuição da altura de mistura que ocorrem com maior frequência a noite e nas primeiras horas da manhã fornecem condição para que a luz solar inicie o processo de formação deste poluente.

Modelo Matemático ISC3

O modelo matemático utilizado, desenvolvido pelo U.S.E.P.A e mundialmente empregado, é uma ferramenta semi-empírica preditiva, cuja aplicabilidade no Brasil trazia

muitas dúvidas até pouco tempo. Neste trabalho, bem como em outros desenvolvidos na FEQ/Unicamp, este modelo mostrou-se extremamente útil qualitativamente e quantitativamente. Os resultados observados experimentalmente apresentam boa concordância com os valores preditos, levando-se em conta a complexidade das fontes, bem como, da dispersão e decaimento dos poluentes na atmosfera. Portanto, o modelo matemático ISC3 em questão, desde que usado criteriosamente, com boa qualidade de dados de inventários de fontes de emissões e meteorológicos, é uma ferramenta de grande importância para a gestão ambiental regional no que tange à poluição do ar. Informações pouco precisas das fontes de emissão bem como a falta de dados meteorológicos do local de estudo fornecem resultados incorretos. Isto pode gerar equivocadas quanto a implantação da atividade industrial na área em questão.

Baseado nos resultados obtidos em estudos realizados nesta região com a utilização da estação de monitorização e a concordância entre os resultados preditos pelo modelo pode-se dizer que estudos de impacto ambiental causado pela implantação de fontes industriais com emissões significativas para atmosfera ou o planejamento e gerenciamento de desenvolvimento industrial complexo podem ser efetuados com este tipo de ferramenta matemática. Sua elaboração abordando todos os aspectos fundamentais ao estudo e avaliação dos resultados com isenção necessária para as conclusões proporcionará não somente uma visão macroscópica da região quanto aos impactos causados, como também o que ocorre em pontos definidos. Com isto projetos podem ser refeitos não apenas em termos de emissões, como também na capacidade de produção e local mais adequado de implantação com resultados positivos para o meio ambiente. Se projetos de implantação e para o aumento de produção das unidades se utilizarem destes recursos certamente a natureza e a condição de vida também participariam um pouco do desenvolvimento econômico na região.

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros

Completar o inventário de fontes de poluição do ar para as emissões residuais de processo tais como NH_3 e para as emissões dos COV dos sistemas de armazenagem do petróleo bruto, refino e da distribuição e transporte de derivados de petróleo, importantes no processo de formação dos poluentes fotoquímicos

Estudar as emissões provenientes da frota veicular tanto da região das Distribuidoras de Derivados de Petróleo em Paulínia quanto da cidade de Campinas através de modelos de dispersão e avaliar a influência destas sobre a região

Estudar as fontes industriais de municípios vizinhos como, Americana, Sumaré, Hortolândia e Limeira e analisar através de modelos de dispersão a influência transporte de poluentes de uma região para outra.

Numa segunda etapa estudar a distribuição de poluentes do ar na troposfera desta região, especialmente na direção Paulínia-Americana, através de monitorização com a estação semi-móvel de pesquisa da qualidade do ar e das estações fixas da CETESB.

Referências Bibliográficas:

- [1] AMMANN, P. R., and Timmins, R. S. "Chemical Reactions During Rapid Quench of Oxygen-Nitrogen Mixtures from Very High Temperatures, " *AIChEJ.*, 12, 956-963 (1966) apud WILLIAMSON, J. S. *Fundamentals of air pollution*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1973. 472p.
- [2] BRASIL. Resolução CONAMA n.º 005 de 15 de junho de 1989 publicada no D.O.U, de 30/08/89, Seção I, Pág. 15.048 que institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR
- [3] BRASIL. Resolução CONAMA nº 003/90 de 28 de junho de 1990 publicada no D.O.U, de 22/08/90, Seção I, Págs. 15.937 a 15.939, na qual o IBAMA estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar
- [4] BACHMEIER, F., EBERIUS, K. H., Just, T. *Combustion Science Technologies, volume 7* p77. 1973.
- [5] BARBOSA S. R. C. S G .(1.990) Industrialização, Ambiente e Condições de Vida em Paulínia - SP: As representações de qualidade ambiental e saúde para médicos e pacientes.
- [6] BOWMAN, C. T. e Seery, D.V., *"Emissions from Continuous Combustion Systems*, Plenum Press. NewYork, 1972. apud GLASSMAN, I., *Combustion Academic Press, Inc. Orlando, Florida, 1987. p 1987, p.123.*
- [7] BRAVO H. O., PERRIN, F. G., and Sosa R. E., Results of air pollution strategy (lead reduction in gasoline) on the air quality of Mexico City. Proc. 8th Clean Air Congress on Air Quality, The Hague, pp 31-37.
- [8] CCBS – Central de Cogeração da Baixada Santista Gás natural http://www.ccbs.ind.br/principal_termetrica.htm disponível em 22/03/2.000.
- [9] CETESB a - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental: padrão de Qualidade do ar. Disponível na Internet

- http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_boletim.asp . Arquivo capturado em 20/01/2000.
- [10] CETESB b - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível na Internet [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_historico .htm](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_historico.htm). Arquivo capturado em 20/01/2000.
- [11] CHANG. S., and Novakov, T. "Role of Carbon Particles in Atmospheric Chemistry", in *Trace Atmospheric Constituents*, S. E. Schuwartz (Ed.) Wiley, New York (1983) apud SEINFELD, J. H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. New York: John Willey & Sons, 1986. 738p.
- [12] CLEMENTE D.A.(2000) Estudo do Impacto Ambiental das Fontes Industriais de Poluição do Ar no Município de Paulínia -S.P. Empregando o modelo ISCST3.
- [13] CLOUD, P.(1983). The biosphere. *Sci. Am.*, 249, 176-189. apud SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N.. *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: John Willey & Sons, 1997. 1326p.
- [14] COOPER, C. D., ALLEY, F. C. *Air Pollution Control - A design approach*. Waveland 2nd EDITION Press, Inc. ILLINOIS 1994. P 694
- [15] COWLING, E. B. *Pollutants in the air and acids in the rain: Influences on our natural environment and a challenge for every industrial society*. XXV Horace M. Albright Leuctureship in Conservation, California, 1985. 26 p.
- [16] DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. *Introduction to Environmental Engineering*, 2. ed. New York: Mc Graw – Hill, 1991, 822 p.
- [17] DERISIO, J. C. *Introdução ao Controle da Poluição Ambiental*. 1ed., São Paulo, CETESB, 1992, p.126.
- [18] FENGER, J. Urban air quality *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4877 a 4900 [on line]. Disponível na Internet: < <http://e5500.fapesp.br/cgi-bin/sciserv.pl?collection=journals&journal=13522310&issue=v33i0029>

&article=4877_uaq&form=pdf&file=file.pdf> Arquivo capturado em 20/01/2002.

- [19] FENIMORE, C. P. *Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbons flames*. 13^o International Symposium Combustion. Pennsylvania, p 373-380, 1971.
- [20] GEE, I. I., SOLLARS, C. J.. *Ambient air levels of volatile organic compound in Latin American and Asia cities*. Chomosphere, vol 36, n^o 11, p 2497-2506, 1998.
- [21] GLASSMAN, I., Combustion Academic Press, Inc. Orlando, Florida, 1987, p.123.
- [22] HAYHURST, A N. and Vance, I.M., Combust. Flame 50, 41 (1983), apud GLASSMAN, I., Combustion Academic Press, Inc. Orlando, Florida, 1987. p 1987, p.123.
- [23] HAYNES, D. S., Iverach, D., and Kirov, N. Y., *Int. Symp. Combust., 15th*, p 1103, The Combustion Inst., Pittsburgh, Pennsylvania, 1975 apud GLASSMAN, I., Combustion Academic Press, Inc. Orlando, Florida, 1987. p 1987, p.123.
- [24] HEINSOHN, R. J., KABEL, R. L., Sources and Control of Air Pollution. Prentice Hall, Inc. New Jersey, 1.999 p 696.
- [25] I.B.G.E –Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. – [on line]. Disponível na Internet < <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>> . Arquivo Capturado em 19/11/200.
- [26] JAAKO PÖYRI ENGENHARIA. Companhia Termelétrica do Planalto Paulista, Paulínia –SP . Relatório de Impacto Ambiental – RIMA. Junho/1999.
- [27] JORGENSEN, K. Emissions from light and medium goods vehicles in Denmark – The Science of the Total Environment pag 131 – 138.
- [28] Lectureship in Conservation. University of California , Berkeley, Calif.: 26 p apud RODLE H. E HERRERA R. *Acidification in tropical countries* . Chichester: JohnWilley & Sons, 1988.

- [29] Legislação Ambiental do Estado de São Paulo: Licenciamento Ambiental [on line] Disponível na Internet ;http://www.ambiente.sp.gov.br/leis_internet/legis_licenc.htm capturado em 25/01/2002.
- [30] LEOY, P. J., DAISEY, J. M., Toxic Air Pollutant - A Comprehensive Study of Non Criteria Air Pollutants, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan 1987, p 294.
- [31] LEVY, A., *Int. Symp. Combust., 19th*, p 1223, Combustion Inst., Pittsburgh, Pennsylvania, 1982 apud GLASSMAN, I., Combustion Academic Press, Inc. Orlando, Florida, 1987. 1987, p.123.
- [32] LORA, E. E. S., Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte, ANEEL, 2000.
- [33] M.M.E. a - Programa Prioritário de Termoelectricidade. Disponível na Internet <
<http://www.mme.gov.br/ministerio/legislacao/Portarias2000.htm>.
Arquivo capturado em 24/10/2001.
- [34] M.M.E. b - Programa Prioritário de Termoelectricidade. Disponível na Internet <
[http://www.mme.gov.br/ministerio/legislacao/..legislacao\decretosSEE.h](http://www.mme.gov.br/ministerio/legislacao/..legislacao\decretosSEE.htm)
tm. Arquivo capturado em 24/10/2001.
- [35] MPS Gestão da Qualidade e do Meio Ambiente Ltda. Central de Cogeração de Energia Energyworks– Rhodia - Paulínia – RAP junho/2000.
- [36] MARTIN, G. B., and Berkau, E. E., AIChE Meeting, San Francisco, California, 1971. apud GLASSMAN, I., Combustion Academic Press, Inc. Orlando, Florida, 1987. p 1987, p.123.
- [37] McCORMICK, J. *Acid earth: The global threat of acid pollution*. Earthscan, International Institute for Environmental and Development, London, 1985.

- [38] MILLER, J.A, BOWMAN, C. T., *Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion*. Progress in Energy and Combustion Science, v 23, p. 226-233,1989.
- [39] Petrobras - especificação de produtos disponível na Internet < https://www.canalcliente.com.br/portal/canal_cliente/canalcli.htm. Arquivo capturado em 18/20/2000.
- [40] Prefeitura Municipal de Paulínia -[on line]. Disponível na Internet < <http://www.paulinia.sp.gov.br/cidade/paulinia01.html>>. Arquivo capturado em 20/09/2.001.
- [41] RINGLER., M. D., Liquefied Natural Gas and Nonconventional Natural Gas Storage , Capítulo 4 p 10/27 -GAS ENGINEERS HANDBOOK 1ª ed. Industrial Press Inc. New York. 1965.
- [42] RODLE H. E HERRERA R. *Acidification in tropical countries* . Chichester: JohnWiley & Sons, 1988. p. 3-34.
- [43] SEINFELD, J. H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. New York: John Willey & Sons, 1986. 738p.
- [44] SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N.. *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: John Willey & Sons, 1997. 1326p.
- [45] SIH, T Correlation between respiratory alterations and respiratory diseases due to urban pollution International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology 49 Suppl. 1 (1999) S261–S267 Disponível na internet: <[www.elsevier.com:locate:ijporlbin/sciserv.pl?collection=journals&journal=01655876&issue=v49inone_s1&article=261_cbraarddtup&form=pdf&file=file.pdf](http://www.elsevier.com/locate/ijporlbin/sciserv.pl?collection=journals&journal=01655876&issue=v49inone_s1&article=261_cbraarddtup&form=pdf&file=file.pdf)>. Arquivo capturado em 20/01/2.002.
- [46] U.S. Environmental Protection Agency, 'Air Quality Criteria for Oxides of Nitrogen', Report No.EPA 600/8-82-026(1982a) apud WILLIAMSON, J. S. *Fundamentals of air pollution*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1973. 472p.

-
- [47] U.S.E.P.A., 1993a. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, vol. I: Stationary Point and Area Sources, 5 ed. Emission Factor Documentation For AP-42 Section 1.3, Fuel Oil Combustion. Office of air quality planning and standards. Research Triangle Park. N.C.
- [48] U.S.E.P.A., 1993b. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, vol. I: Stationary Point and Area Sources, 5 ed Chapter 5.: Petroleum Refining. Office of air quality planning and standards. Research Triangle Park. N.C.
- [49] U.S.E.P.A., 1993c. Alternative Control Techniques Document – NO_x emissions from stationary gas turbine. Office of air quality planning and standards. Research Triangle Park. N.C.
- [50] U.S.E.P.A., 1994. Alternative Control Technologies Document NO Emissions from Utility Boilers Emission Standards - EPA-453/R-94-023 - Division U. S. Environmental Protection Agency Office of Air and Radiation Office of Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park, North Carolina (on line). <http://www.epa.gov/ttn/chief.html>. Disponível na internet em 17/03/2000.
- [51] U.S.E.P.A., 1995 a. User's Guide for the industrial source complex (ISC 3) dispersion models, vol. I. User instructions. Office of air quality planning and standards emissions, monitoring, and analysis division. EPA – 454/B – 95 – 003a. Research Triangle Park, N.C.
- [52] U.S.E.P.A., 1995 b. National Air Quality: Status and Trends Published Annually by the US EPA Office of Air & Radiation. [on line]. Disponível na internet:< <http://www.epa.gov/oar/aqtrnd95/> >. Arquivo capturado em 13/10/2.000.
- [53] U.S.E.P.A. 1997. SHORTCUTS EPA'S TRANSPORTATION PARTNERS United States Office of Policy, EPA 230-F-97-007 Environmental Protection Planning and Evaluation Agency (2126)July 1997 <http://ntl.bts.gov/data/short797.pdf>. [on line]. Disponível na internet em 30/08/2001.

- [54] U.S.E.P.A., 1998a. Handbook for Air Toxics Emissions Inventory Development, vol. I: Stationary Source. Office of air quality planning and standards. EPA -454/B - 98 - 002. Research Triangle Park, N. C. [on line]. Disponível na internet: <
<http://www.epa.gov/ttn/chief/eidocs/airtoxic.pdf>. Arquivo capturado em 10/11/2.001.
- [55] U.S.E.P.A., 1998b. Emission Factor Documentation For Ap-42 Section 1.4 Natural Gas Combustion , Office of Air Quality Planning and Standards U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC [on line]. Disponível na internet <
<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/bgdocs/b01s04.pdf>> Arquivo capturado em 10/11/2000.
- [56] U.S.E.P.A., 2002. Greenhouse Gases And Global Warming Potential Values Excerpt From The *Inventory Of U.S. Greenhouse Emissions And Sinks: 1990-2000 Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 -2000*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Atmospheric Programs, EPA 430-R-02- 003, April 2002. Disponível na internet <www.epa.gov/globalwarming/publications/emissions>. Arquivo capturado em 05/06/2002.
- [57] VAN DER LANS, R.P., GLARBORG, P and DAM-JOHANSEN, K. Influence of process parameters on nitrogen oxide formation in pulverized coal burners. *Progress in Energy Combustion*, v.18, n.4, p349-377. 1997
- [58] VANDAVEER, F. E., SEGELER, C. J.(a), COMBUSTION, capítulo 5 p 2/46-2/100 -GAS ENGINEERS HANDBOOK 1ª ed. Industrial Press Inc. New York. 1965
- [59] VANDAVEER, F. E (b), COMBUSTION, capítulo 2 p 2/9 -GAS ENGINEERS HANDBOOK 1ª ed. Industrial Press Inc. New York. 1965.
- [60] WIEDERKEHR, P., YOON, S.-J., 1998. Air quality indicators. In: Fenger, J., Hertel, O., Palmgren, F. (Eds.), *Urban Air Pollution, European Aspects*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 403}418. apud FENGER, Jes Urban air quality *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4877 a 4900

- [on line]. Disponível na Internet:< http://e5500.fapesp.br/cgi-in/sciserv.pl?collection=journals&journal=13522310&issue=v33i0029&article=4877_uaq&form=pdf&file=file.pdf>. Arquivo capturado em 20/01/2.002.
- [61] WILLIAMS, A., Combustion of liquid fuel sprays. London: Butterworths & Co Ltd., 1.990. 289p.
- [62] WILLIAMSON, J. S. *Fundamentals of air pollution*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1973. 472p.
- [63] ZANNETTI, P. *Air Pollution Modeling: Theories, Computational Methods and Available Software*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.