

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

**AVALIAÇÃO SOBRE A EMISSÃO DE POLUENTES NA SUBSTITUIÇÃO
DO ÓLEO COMBUSTÍVEL POR GÁS NATURAL – ESTUDO DE CASO EM
CALDEIRAS GERADORAS DE VAPOR INDUSTRIAL.**

Ricardo Cesar Pimentel Chaim

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Taubaté, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.
Área de Concentração: Ciências Ambientais.

Taubaté – SP
2005

**AVALIAÇÃO SOBRE A EMISSÃO DE POLUENTES NA SUBSTITUIÇÃO
DO ÓLEO COMBUSTÍVEL POR GÁS NATURAL – ESTUDO DE CASO EM
CALDEIRAS GERADORAS DE VAPOR INDUSTRIAL.**

RICARDO CESAR PIMENTEL CHAIM

Engenheiro Químico

Orientador: Prof. Dr. **PEDRO TEIXEIRA LACAVAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Taubaté, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Área de Concentração: Ciências Ambientais.

Taubaté – SP
2005

Chaim, Ricardo Cesar Pimentel

Avaliação sobre a emissão de poluentes na substituição do combustível por gás natural – estudo de caso em caldeiras geradoras de vapor industrial. / Ricardo Cesar Pimentel Chaim. - - Taubaté: UNITAU, 2005.

65f. : il.

Orientador: Pedro Teixeira Lacava.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Taubaté, Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, 2005.

1. Emissão de Poluentes 2. Queima de Gás Natural e Óleo Combustível 3. Caldeiras a Vapor 4. Ciências Ambientais – Dissertação. I. Universidade de Taubaté. Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais. II. Título.

**AVALIAÇÃO SOBRE A EMISSÃO DE POLUENTES NA SUBSTITUIÇÃO
DO ÓLEO COMBUSTÍVEL POR GÁS NATURAL – ESTUDO DE CASO EM
CALDEIRAS GERADORAS DE VAPOR INDUSTRIAL.**

RICARDO CESAR PIMENTEL CHAIM

Dissertação aprovada em 19/04/2005.

Comissão Julgadora:

Membro	Instituição
Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava	Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais/UNITAU
Prof. Dr. Márcio Joaquim Estefano de Oliveira	Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais/UNITAU
Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior	UNESP

Prof. Dr. **Pedro Teixeira Lacava**

Orientador

Dedico este trabalho a minha Família e aos meus Amigos,
sempre referenciais na busca para realização dos sonhos.

AGRADECIMENTOS

- Inicialmente a minha Família por tudo que tenho recebido;
- Ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava;
- A todos os Amigos de lutas, convívio e alegrias;
- Aos Colegas e Professores da IX-Turma / 2003 do PPG-CA, que contribuíram de alguma forma na execução deste trabalho, em especial ao Coordenador Prof. Dr. Pedro Magalhães Lacava pela atenção e incentivo.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE QUADROS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS , SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 GÁS NATURAL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	4
2.1.1 Características do Gás Natural como Combustível Industrial.....	4
2.1.2 O Direcionamento da Matriz Energética Nacional e o Meio Ambiente .	8
2.1.3 Formação de Poluentes na Combustão do Gás Natural	12
2.1.4 Emissões Atmosféricas e o Aspecto Legal no Estado de São Paulo	21
2.1.5 Sistemas de Óleo e Gás Natural em Caldeiras	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 O LOCAL DA PESQUISA DE CAMPO	31
3.2 AS CALDEIRAS.....	31
3.3 METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM	33
3.4 DETERMINAÇÃO DAS EMISSÕES DE CO E NO _x	43
3.5 NORMALIZAÇÃO DAS EMISSÕES	45
4 RESULTADOS	46
4.1 EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO (MP)	48
4.2 EMISSÕES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO ₂).....	51
4.3 EMISSÕES DE SO ₃	53
4.4 EMISSÕES DE CO	55
4.5 EMISSÕES DE NO _x	57
5 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Composição Típica das Partículas de Fuligem.....	10
2	Formação do radical hidroxilo	14
3	Esquema de como se transmite a poluição ácida úmida.....	14
4	Sistema de geração de vapor utilizando óleo combustível.....	27
5	Sistema de geração de vapor utilizando gás natural.....	27
6	Emissão de CO ₂ (g/kwh) x Combustíveis fósseis.....	30
7	Caldeira fogo-tubular a gás natural.....	32
8	Esquema da Seção Transversal da Chaminé.....	34
9	Número mínimo de pontos para amostragem de MP na Chaminé da caldeira a óleo combustível.....	35
10	Seção transversal da chaminé dividida em 24 áreas iguais, e a localização dos pontos de amostragens no centro de cada área.....	36
11	Esquema da Seção Transversal da Chaminé da caldeira a gás natural.....	37
12	Trem de Amostragem para particulado	38
13	Conjunto Sonda/Boquilha/Pitot	39
14	Sonda de Amostragem Boquilha / Pitot / Termopar	39
15	Caixa Quente / Ciclone / Conjunto Porta Filtro.....	40
16	Conjunto Caixa-Fria/Borbulhadores	41
17	Aparelho de Orsat	42
18	Diagrama esquemático do analisador de gás portátil.....	44
19	Emissão de Material Particulado Grupo 1 – pulverização utilizando vapor	48
20	Emissão de Material Particulado Grupo 2 – pulverização mecânica	49
21	Emissão de Material Particulado Grupo 3 – Gás Natural.....	50
22	Emissão de SO ₂ - Grupo 1 – pulverização utilizando vapor	51

23	Emissão de SO ₂ - Grupo 2 – pulverização mecânica	51
24	Emissão de SO ₂ - Grupo 3 – Gás Natural.....	52
25	Emissão de SO ₃ - Grupo 1 – pulverização utilizando vapor	53
26	Emissão de SO ₃ - Grupo 2 – pulverização mecânica	54
27	Emissão de SO ₃ - Grupo 3 – Gás Natural.....	54
28	Emissão de CO - Grupo 2 – pulverização mecânica.....	56
29	Emissão de CO - Grupo 3 – Gás Natural.....	57
30	Emissão de NO _x - Grupo 2 – pulverização mecânica	58
31	Emissão de NO _x - Grupo 3 – Gás Natural.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabelas	Página
1	Composição típica do gás natural (% volumétrica)5
2	Composição do gás natural do gasoduto Bolívia - Brasil..... 7
3	Principais propriedades físicas do gás natural boliviano.....8
4	Fatores de emissão de particulados para os processos de combustão em estudo 11
5	Características das partículas 13
6	Os efeitos e sintomas do monóxido de carbono em pessoas de acordo com concentração e tempo20
7	Comparativo de custo unitário entre gás natural X óleo combustível.....28
8	Comparativo entre gás natural x óleo combustível x GLP29
9	Emissões de poluentes para caldeiras industriais.....30
10	Dispositivo dos pontos em dutos e chaminés circulares36

LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1	Comparativo entre Gás Natural, GLP e Gás de Refinaria.....6

LISTA DE ABREVIATURAS , SIGLAS E SIMBOLOS

	Abreviaturas ,Siglas e Símbolos	Página
1	SO ₂ – Dióxido de enxofre.....	2
2	SO ₃ – Trióxido de enxofre.....	2
3	CO – Monóxido de carbono	2
4	NO _x – Óxidos de nitrogênio.....	2
5	PETROBRÁS – Companhia Brasileira de Petróleo S/A.....	4
6	UPGN – Unidade de Processamento do Gás Natural	5
7	GLP – Gás Liquefeito de Petróleo	7
8	COMGÁS – Companhia de Gás de São Paulo	7
9	PCI – Poder Calorífico Inferior.....	7
10	PCS – Poder Calorífico Superior	7
11	Qw – Poder de condensação do vapor de água.....	8
12	UHC – Hidrocarbonetos não queimados.....	9
13	BTX – Benzeno, tolueno e xileno	9
14	PAH – Hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos	9
15	CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental	10
16	EIA – Agencia Internacional de Energia.....	11
17	MP – Material Particulado.....	12
18	H ₂ SO ₄ – Ácido sulfúrico	14
19	NO ₂ – Dióxido de nitrogênio	14
20	NO – Monóxido de nitrogênio.....	14
21	VOC – Componentes Orgânicos Voláteis.....	17
22	UV – Raios Ultra Violetas.....	18
23	O ₃ – Ozônio	18
24	CO ₂ – Dióxido de Carbono.....	20
25	CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente	21

26	MW – Megawatts.....	21
27	APA – Área de Proteção Ambiental	21
28	RCQA – Região de Controle da Qualidade do Ar	23
29	PQAr – Padrões de Qualidade do Ar	24
30	SSF – Segundos Saybolt Furol	28
31	CBC – Companhia Brasileira de Caldeiras	32
32	BPF – Baixo Ponto de Fulgor.....	32
33	Drift – Ajuste	44

AVALIAÇÃO SOBRE A EMISSÃO DE POLUENTES NA SUBSTITUIÇÃO DO ÓLEO COMBUSTÍVEL POR GÁS NATURAL – ESTUDO DE CASO EM CALDEIRAS GERADORAS DE VAPOR INDUSTRIAL.

Autor: RICARDO CESAR PIMENTEL CHAIM

Orientador: Prof. Dr. PEDRO TEIXEIRA LACAIVA

RESUMO

O presente trabalho mostra uma análise sobre as emissões de material particulado, SO₂, SO₃, CO e NO_x em uma planta industrial de produção de vapor. A análise é um estudo de caso e compara essas emissões usando óleo combustível e gás natural como combustível e a tecnologia empregada para o processo de combustão na operação das caldeiras. Os resultados foram obtidos durante os últimos onze anos em diferentes condições de operações e equipamentos. Para operação com óleo, o processo de atomização tem uma influência significativa nas emissões de poluentes. O uso de atomizadores do tipo “air-blast” diminui a emissão de material particulado quando comparado com atomização mecânica. A combustão de gás natural sempre proporcionou menores emissões, a despeito da tecnologia empregada para combustão do óleo.

EVALUATION ON POLLUTANT EMISSIONS IN THE SUBSTANTIATION OF FUEL OIL BY NATURAL GAS – STUDY OF CASE IN INDUSTRIAL BOILERS

Author : RICARDO CESAR PIMENTEL CHAIM

Advisor : Prof. Dr. PEDRO TEIXEIRA LACAVAL

ABSTRACT

The present work presents an analysis of the emissions of the particulate material, SO₂, SO₃, CO and NO_x in a steam production industrial plant. The analysis is a case study, and compares these emissions using fuel oil and natural gas as fuels and the technology employed for the combustion process on the boilers operation. The results were obtained during the last eleven years in different operational conditions and equipments. For oil operation, the atomization process has a significant influence on these pollutants emissions. The use of air – blast atomization decreases the emissions of particulate material when compared with mechanical atomization. The natural gas combustion has always provided minor emissions, in spite of the of the oil combustion technology employed.

1 – INTRODUÇÃO

O presente trabalho se insere no contexto da maior participação do gás natural na matriz energética nacional, que trará quando bem utilizado, um inevitável ganho ambiental na qualidade e na quantidade das emissões atmosféricas, quando o mesmo vier a substituir consideravelmente o óleo combustível nos processos de combustão.

Segundo Carvalho & Lacava (2003), os poluentes atmosféricos são oriundos de processos de queima, fazem parte dos produtos de combustão, possuem grande volume por unidade de massa e quando são lançados na atmosfera misturam-se com o ar e são levados pelas correntes de vento em um movimento não controlável.

A poluição atmosférica hoje é tratada eminentemente como um problema urbano. Um exemplo crítico foi o fato ocorrido em 5 de dezembro de 1952 na cidade de Londres, Inglaterra, que vivenciou um dos mais dramáticos episódios de poluição do ar da História. Condições atmosféricas estáveis, com poucos ventos e uma inversão térmica, fizeram com que a fumaça proveniente das chaminés, somada à poluição produzida por veículos, se acumulassem, mergulhando Londres em uma espessa camada de poluição.

Na semana do episódio, e nas duas seguintes, o número de óbitos de residentes na cidade aumentou vertiginosamente, com cerca de 3.000 mortes a mais do que o esperado, segundo os registros oficiais da época, divulgados no Simpósio Poluição do Ar e Saúde “50 anos depois de Londres” em São Paulo-SP (2002).

Com o intuito de minimizar as emissões atmosféricas e ser uma opção Econômica/Energética viável, diversos processos industriais estão migrando para utilização do gás natural como combustível. Dentre esses processos, pode-se citar as caldeiras de geração de vapor a óleo pesado, que estão sendo substituídas gradativamente por caldeiras a gás natural. Assim, avaliar essa troca de combustível

é importante para averiguar o ganho ambiental e o presente trabalho trata desse assunto conforme os objetivos que são apresentados na seqüência.

1.1 – OBJETIVOS

O presente trabalho é um estudo de caso baseado em um levantamento histórico de análises de campo sobre a emissão dos gases de combustão das caldeiras de geração de vapor do Setor de Utilidades de uma organização industrial localizada na cidade de São José dos Campos – SP. Assim, o trabalho se concentra na troca de caldeiras a óleo combustível por caldeiras a gás natural neste setor, com os seguintes objetivos:

- 1 – Levantar o histórico de documentos referentes aos testes de quantificação das emissões das caldeiras do Setor de Utilidades, quer para operações com óleo combustível quer para gás natural.
- 2 – Extrair dados importantes dos documentos sobre as emissões de material particulado, SO_2 , SO_3 , CO e NO_x , além da condições a que se referem esses dados e os procedimentos de campo para suas obtenções.
- 3 – Descrever detalhadamente os procedimentos para análise em campo de emissões em chaminés, utilizando para isso os documentos apurados, acompanhamento de análises e normas disponíveis.
- 4 – Tratar e organizar os resultados para comparar as emissões de poluentes entre os dois combustíveis.

Além do presente capítulo de introdução, a presente dissertação de mestrado profissionalizante apresenta no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica que enfoca a inserção do gás natural na matriz energética nacional, características deste combustível, o problema da formação de poluentes em processos de combustão e aspectos relacionados ao uso do gás natural em caldeiras. No Capítulo 3 faz-se uma descrição do local e das caldeiras do Setor de Utilidades; além da metodologia para amostragem dos poluentes e o procedimento do tratamento dos dados apurados. No Capítulo 4 são apresentados os resultados sobre as emissões dos poluentes citados e as análises que confrontam as características de combustão do conjunto equipamento – combustível com as emissões. Finalmente no Capítulo 5 são apresentados os comentários e conclusões finais, além de recomendações para trabalhos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - GÁS NATURAL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

2.1.1 – Características do Gás Natural como Combustível Industrial

Nas últimas décadas o gás natural passou a ser apresentado como uma energia “civilizada”, no sentido de que o recurso a essa fonte de energia primária é ecologicamente preferível às demais energias fósseis, além de permitir uma melhor adaptação dos sistemas energéticos às necessidades atuais da sociedade, nos lares, indústrias, estabelecimentos comerciais e nos veículos automotores.

Sendo um mineral não renovável e de reservas limitadas que, de acordo com a Companhia Petróleo Brasileiro SA - PETROBRÁS (www.gasenergia.com.br, 2004), é de 155,78 trilhões de m³ o volume total de suas reservas, o que do ponto de vista energético, corresponde às reservas mundiais de petróleo. Nessas reservas ele pode ser encontrado na forma associada e não-associada.

O gás natural associado é assim denominado por ser encontrado junto ao petróleo, o que do ponto de vista econômico é mais interessante devido ao grande acúmulo de propano e de hidrocarbonetos mais pesados. Já o gás não associado é aquele que no reservatório está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de petróleo.

A composição do gás pode variar dependendo do fato de estar associado ou não ao óleo, ou de ter sido ou não processado em unidades industriais. A Tabela 1 apresenta a composição típica segundo suas condições de ocorrência e após sofrer processamento. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não associado.

Tabela 1 – Composição típica do gás natural (% volumétrica).

Elementos	Associado ¹	Não Associado ²	Processado ³
Metano	81,57	85,48	88,56
Etano	9,17	8,26	9,17
Propano	5,13	3,06	0,42
i-Butano	0,94	0,47	-
n-Butano	1,45	0,85	-
i-Pentano	0,26	0,20	-
n-Pentano	0,30	0,24	-
Hexano	0,15	0,21	-
Heptano e Superiores	0,12	0,06	-
Nitrogênio	0,52	0,53	1,20
Dióxido de Carbono	0,39	0,64	0,65
Total	100	100	100
Densidade	0,71	0,69	0,61
Riqueza (% Mol C3+)	8,35	5,09	0,42
Poder Cal. Inferior (kcal/m ³)	9.916	9.583	8.621
Poder Cal. Superior (kcal/m ³)	10.941	10.580	9.549

1 – Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos, RJ.

2 – Gás do Campo de Merluza, Bacia de Santos, SP.

3 – Gás da UPGN – Candeias, BA.

Fonte : Petrobrás-www.gasenergia.com.br (2004).

Pela predominância do metano na composição do gás natural, todas as análises físicas e termodinâmicas podem ser aproximadas como se este fosse o único gás presente na mistura, sem comprometimento dos resultados.

O consumo diário de gás natural no Brasil é cerca de 44 milhões de m³/dia, com volume de produção média diária de 43 milhões de m³ e 32 milhões de m³ contratados junto à Bolívia (www.gasenergia.com.br, 2004) .

Sua classificação é de um combustível gasoso primário, em contraponto ao GLP e o Gás de Refinaria, ambos classificados como combustíveis secundários, preparados ou derivados (Hilsdorf et al.,2004). O Quadro 1 apresenta um comparati

Quadro 1 – Comparativo entre Gás Natural, GLP e Gás de Refinaria.

	GÁS NATURAL	GLP	GÁS DE REFINARIA
ORIGEM	Reservatórios de petróleo e de gás não-associado	Destilação de petróleo e processamento de gás natural	Processos de refino de petróleo (craqueamento catalítico, destilação, reforma e coqueamento)
PESO MOLECULAR [g/mol]	17 a 21	44 a 56	24
PODER CALORÍFICO SUPERIOR (kcal/m ³)	Rico: 10.900 Processado: 9.300	24.000 a 32.000	10.000
DENSIDADE RELATIVA (em relação ao ar)	0,58 a 0,72	1,50 a 2,00	0,82
PRINCIPAIS COMPONENTES	metano, etano	propano, butano	hidrogênio, nitrogênio, metano, etano
PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES	residencial, comercial e automotivo: (combustível) industrial: (combustível, petroquímica e siderúrgica) geração termelétrica	residencial, comercial e industrial (combustível)	industrial: (combustível e petroquímica)
PRESSÃO DE ARMAZENAMENTO	200 atm	15 atm	--

Fonte: www.conpet.gov.br (2003).

No Brasil o gás de refinaria, o GLP e o gás natural são produzidos pela Petrobrás S.A. Parte do gás natural é importado da Argentina, ainda que de maneira

incipiente, e também da Bolívia, com uma participação bem mais significativa., sendo ambos transportados através de gasodutos.

O gás natural consumido no Estado de São Paulo é comercializado e distribuído pela empresa Comgás sendo proveniente da bacia de Campos, bacia de Santos e do gasoduto Bolívia-Brasil. A rede de distribuição possui 3.150 Km de extensão total.

A Tabela 2, a seguir, indica a efetiva participação do metano na composição do gás natural boliviano distribuído pela Comgás em São Paulo.

Tabela 2 – Composição do gás natural do gasoduto Bolívia – Brasil.

Substância	Fórmula Molecular	%
METANO	CH ₄	91,80
ETANO	C ₂ H ₆	5,58
PROPANO	C ₃ H ₈	0,97
i-BUTANO	C ₄ H ₁₀	0,03
n-BUTANO	C ₄ H ₁₀	0,02
n-PENTANO	C ₅ H ₁₂	0,10
DIÓXIDO DE CARBONO	CO ₂	0,08
NITROGÊNIO	N ₂	1,42

Fonte : Comgás (2002).

A seguir a Tabela 3, apresenta as principais propriedades físicas relacionadas com a combustão do gás natural boliviano.

A usabilidade de um combustível está relacionada diretamente com a quantidade de calor liberado por unidade de massa ou de volume liberado durante a combustão. A esta característica importante do combustível estão relacionados os poderes caloríficos superior e inferior. O poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de calor liberado durante a combustão de um quilograma de combustível sólido ou líquido ou de um metro cúbico de combustível gasoso, sob a condição de condensação do vapor de água e arrefecimento dos produtos de combustão até 25° C.

Já o poder calorífico inferior (PCI) diferencia-se do superior pelo calor de condensação do vapor da água da umidade do combustível e da condensação de água formada pela combustão do hidrogênio do combustível, Vlassov(2001).

Tabela 3 – Principais Propriedades Físicas do Gás Natural Boliviano.

PODER CALORÍFICO SUPERIOR	Kcal/Nm ³	9.958
PODER CALORÍFICO INFERIOR	Kcal/Nm ³	8.993
PCS (GÁS A 20 °C E 760 mm de Hg)	Kcal/m ³	9.278
PCI (GÁS A 20 °C E 760 mm de Hg)	Kcal/m ³	8.379
NÚMERO DE WOBBE SUPERIOR	Kcal/Nm ³	12.839
NÚMERO DE WOBBE INFERIOR	Kcal/Nm ³	11.595
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/s)	(H2 = 236 cm/s)	49,4
LIMITE DE INFLAMABILIDADE SUPERIOR	(% gás no ar)	14,9
LIMITE DE INFLAMABILIDADE INFERIOR	(% gás no ar)	4,8

Fonte : Comgás (2002).

Para o caso em estudo, isto é, nas caldeiras geradoras de vapor, os produtos da combustão possuem temperatura entre 450 e 500°C na chaminé, maior que a temperatura de condensação do vapor de água, por isso o calor latente não é aproveitado. Quanto maior for a umidade do combustível, tanto menor será o seu poder calorífico inferior.

O poder calorífico inferior pode ser calculado pela fórmula, $PCI = PCS - N \cdot Q_w$; sendo Q_w o calor latente de vaporização da água e N o número de moles de água se o poder calorífico estiver em base molar.

2.1.2 – O Direcionamento da Matriz Energética Nacional e o Meio Ambiente

O Brasil vive hoje uma crise de geração de energia elétrica que é crítica e como nunca ocorreu em sua história. Medidas imediatistas, como o racionamento e os “apagões”, apenas evitam conseqüências mais drásticas sobre o bem estar da população. No entanto estas medidas não impedem que haja um redirecionamento da matriz energética nacional no tempo mais curto possível, pois se assim não o for, os desdobramentos dessa crise energética atingirão os setores produtivos e nada impedirá uma crise econômica e social mais aguda. Uma das maneiras mais rápidas de aumentar a capacidade de geração de energia elétrica é a utilização de termelétricas. Em geral, cada unidade leva de dois a três anos para entrar em

operação. No entanto, a utilização da energia térmica através da queima de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica tem como preço a emissão de poluentes.

O impacto ambiental causado pelas emissões de poluentes através dos gases gerados pela combustão de combustíveis fósseis pode ser minimizado com o uso de gás natural como combustível, ao invés do óleo combustível ou do GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). O gás natural é reconhecido como um dos combustíveis que menos gera poluentes de oxidação parcial, como o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (UHC) e fuligem.

O monóxido de carbono (CO) em altas concentrações constitui-se num dos mais perigosos agentes tóxicos respiratórios para o Homem e animais, dado o fato de não possuir cheiro, não ter cor, não causar irritação e não ser percebido pelos sentidos. Segundo Álvares Jr. et al. (2002) sua grande afinidade química com a hemoglobina do sangue, forma a carboxihemoglobina, deslocando o oxigênio e com isto podendo causar a morte do indivíduo por asfixia.

Os hidrocarbonetos não queimados (UHC), designados na língua inglesa por *Unburned Hydrocarbons*, aparecem nos produtos de combustão e sua concentração está associada com a capacidade de mistura entre os reagentes e têm origem principalmente na queima incompleta de combustíveis hidrocarbonetos. São gases e vapores com odores desagradável, irritantes dos olhos, nariz, pele e do trato respiratório superior. A exposição a altas concentrações pode causar efeitos imediatos, como náusea, dores de cabeça, cansaço, letargia e tonturas.

Os UHC podem conter substâncias altamente tóxicas como o benzeno, tolueno e xileno; conhecidos pela sigla (BTX) e hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos (PAH, sigla originada do inglês, *polycyclic – aromatic- hydrocarbons*). Seus efeitos prejudiciais à saúde são há muito tempo comprovados pela ciência; entre eles, encontram-se diversos tipos de câncer quando há exposições a altas concentrações, como o câncer de pele.

Os PAH também têm origem na combustão incompleta, sendo suas presenças abundantes nos processos de queima de óleo pesado, resíduo asfáltico, carvão e óleo diesel. Devido à sua baixa volatilidade, sua contaminação está predominantemente relacionada à adsorção às partículas inaláveis carbonáceas, que penetram nos

alvéolos, onde são metabolizados pelo organismo. De forma semelhante, os PAH disseminam-se na água, no solo e em plantas, entre elas as hortaliças, causando a contaminação indireta de animais e seres humanos. Sob ação da luz solar, os UHC, conjuntamente com os NO_x , participam ainda da formação dos oxidantes fotoquímicos na atmosfera (scifun.chem.wisc.edu/chemweek/ozone/ozone.html, 2002).

Já a fuligem pode afetar diretamente a vegetação pela deposição nas plantas ou indiretamente por mudança na química do solo. As partículas são transferidas da atmosfera para superfície da folhas, galhos e cascas das árvores e outras plantas, onde podem ser absorvidas através das superfícies das folhas lavadas pela chuva ou transferidos ao solo pela queda. Considera-se como a composição típica das partículas de fuligem conforme mostra a Figura 1.

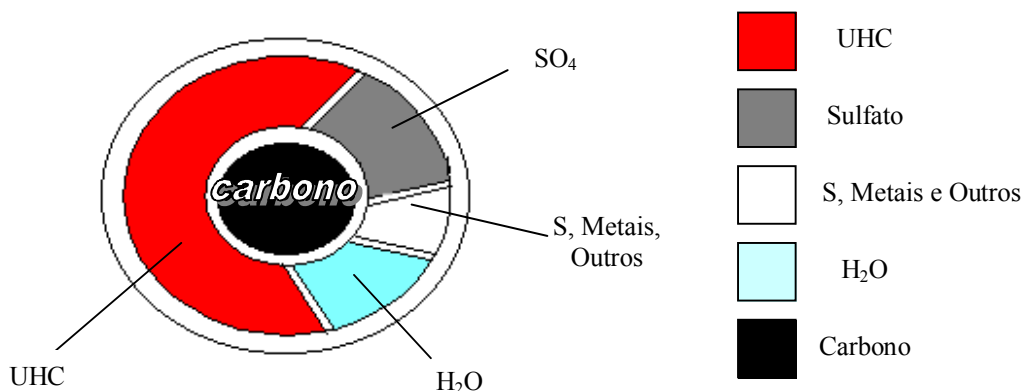


Figura 1 – Composição Típica das Partículas de Fuligem.

Fonte: Cetesb (2000).

As partículas com diâmetros entre 0,2 e 0,3 μm não são retidas pelas defesas do organismo, tais como pêlos do nariz, mucosas, causando irritação nos olhos e garganta, reduzindo a resistência às infecções e ainda penetrando nas regiões mais profundas dos pulmões, provocando doenças crônicas, notadamente em idosos e crianças. Além disso, as partículas sujam e causam danos a estruturas de monumentos, fachadas de edifícios, tecidos e vegetação, sendo também responsáveis pela redução da visibilidade (<http://www.cetesb.sp.gov.br,2002>).

Segundo Phillips et al. (1998), é bastante razoável a diferença de emissão de fuligem entre o gás natural e óleo combustível em usinas termelétricas, conforme os fatores de emissão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Fatores de emissão de particulados para os processos de combustão em estudo.

Óleo combustível em usinas termelétricas	1,85 kg/m ³ de óleo
Gás Natural em usinas termelétricas	224 kg/10 ⁶ m ³ de gás

Fonte: Phillips et al., (1998).

Além do presumido e esperado ganho ambiental com a ampliação da rede de distribuição desse gás pelo país, sua utilização passa a ser facilitada, não sendo restrita às termelétricas, mas também podendo ser aproveitado para os processos industriais, como em caldeiras e fornos de aquecimento.

Segundo Moutinho (2004), uma política estatal para o uso em escala do gás natural no Brasil trará no bojo da geopolítica um perfil integrador da indústria “*downstream*” de rendas tecnológicas, com possibilidade de desenvolvimento da tecnologia para o gás natural líquido com possibilidades de comercialização com mercados internacionais, como Europa, Ásia e EUA.

Na América do Sul, o mercado com maior presença de gás natural é a Argentina, onde o insumo é cerca de 50,8% da matriz energética. Outros países também fazem uso do combustível em larga escala: Bolívia (21%) e Chile (24,7%).

Ainda segundo a Agencia Internacional de Energia, www.eia.org (2004), o consumo médio nacional brasileiro fechou 2003 em 30,7 milhões de m³/dia, sendo o principal consumidor o setor industrial com 63% do total, seguido de perto pelas termelétricas com 21%, respondendo por 7,5% da matriz energética brasileira. Essa diferença em relação aos vizinhos deve-se ao fato de que a importância do gás no Brasil ser relativamente nova; contudo, o governo tem como meta para 2010 que o gás natural represente 12% da matriz energética.

Evidentemente isso está associado a uma “Política Nacional do Gás”, com a edição de uma legislação específica para o gás natural, ao amplo programa de construção de termelétricas, ampliação na construção de novos gasodutos, construção de navios, fabricação de transportes como caminhões e vagões metaneiros e

incentivo à utilização desse combustível em processos industriais por razões de disponibilidade, econômicas e ambientais. Apesar de sua aparente vantagem, a simples utilização do gás natural não significa que não haverá emissão de poluentes. Faz-se necessário adotar estratégias operacionais para que realmente seja possível se beneficiar da potencialidade do gás natural em ser um combustível com menor impacto ambiental.

2.1.3 – Formação de Poluentes em Processos de Combustão

Neste subitem abordam-se os principais poluentes que se formam em processos de combustão, iniciando pelo material particulado (MP), que é o efluente que está entre os poluentes de maiores riscos ao meio ambiente, pois nos ecossistemas, conforme Silva (2004), podem afetar diretamente a vegetação pela deposição nas plantas ou indiretamente por mudança na química do solo. Partículas são transferidas da atmosfera para a superfície das folhas, galhos e cascas das árvores onde podem ser absorvidas através das superfícies das folhas lavadas pela chuva ou então, pela queda, serem transferidas ao solo. Os efeitos indiretos mais significativos dos materiais particulados nas plantas são os ocorridos por meio do solo, devido à alteração do ciclo dos nutrientes, à inibição da absorção desses nutrientes pelas plantas e ainda da saúde da biota na rizosfera do solo.

Ainda segundo Silva (2004), a composição das espécies nos ecossistemas aquáticos e terrestres, como por exemplo, a estrutura da vegetação e o decréscimo da biodiversidade de um determinado local, podem mudar em resposta à deposição atmosférica.

Na atmosfera, o modo de como o material particulado irá se comportar, vai depender eminentemente de seu tamanho, que varia de 0,001 a 500 μm , sendo que sua maior porção varia no diâmetro entre 0,1 e 10 μm . Segundo Carvalho & Lacava (2003) partículas muito pequenas movem-se aleatoriamente como moléculas de gás e na prática, não se depositam no solo, permanecendo na atmosfera durante períodos indefinidos de tempo, enquanto que as partículas maiores, depositam-se rapidamente e permanecem por muito pouco tempo na atmosfera. As características gerais das partículas em razão de seu tamanho são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características das partículas.

TAMANHO	VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO	CARACTERÍSTICAS DO MOVIMENTO
< 0,1µm	4x 10 ⁻⁵ cm/s a 0,1µm	Movimento aleatório, similar ao de moléculas de gás.
0,1 - 20µm	4x 10 ⁻³ a cm/s a 1µm	Partículas seguem o movimento do gás no qual se encontram.
> 20µm	30 cm/s a 100µm	Partículas depositam-se facilmente.

Fonte: Carvalho & Lacava (2003).

A fuligem que é definida como um MP cujo tamanho seja inferior a 0,1µm, tem sua formação associada às reações de craqueamento dos hidrocarbonetos, ou seja, complexas reações em fase gasosa que geram núcleos condensados sólidos, que competem com o mesmo mecanismo de oxidação dos hidrocarbonetos, sendo mais pronunciadas em situações de queima com oxigênio em deficiência e alta temperatura.

Apesar das reações de formação de fuligem serem em fase gasosa, ela é observada com maior intensidade em chamas de combustível líquido, principalmente pela maior dificuldade de mistura entre o combustível vaporizado e o oxigênio. Além da fuligem, combustíveis líquidos com a presença de hidrocarbonetos menos voláteis podem levar à formação de particulados. Os compostos mais voláteis vaporizam rapidamente, no entanto os menos voláteis, permanecendo muito tempo em alta temperatura, podem sofrer decomposição térmica levando à formação de coque (estrutura porosa sólida de carbono).

Em se tratando do dióxido de enxofre, suas quantidades introduzidas na atmosfera pelas atividades humanas em 1990 foi de cerca de 156 milhões de toneladas, segundo O'Neill (1995). A maior fonte não-natural de dióxido de enxofre é a combustão de combustíveis fósseis em processos industriais.

Durante a combustão, a maior parte do enxofre contido no combustível se oxida para SO₂. A concentração resultante do gás nos produtos de combustão é em função da porcentagem de enxofre contida no combustível e da razão ar/combustível.

As quantidades de enxofre contidas nos combustíveis fósseis mais comuns são: carvão 0,1% a 6%, óleo residual 0,75 a 3%, gasolina cerca de 0,04% e diesel cerca de 0,22%. O gás natural tem sua composição química é livre de enxofre; no

entanto, uma pequena quantidade de enxofre é acrescentada ao gás por questão de segurança, para que ele deixe de ser inodoro.

Em relação aos impactos da emissão do dióxido de enxofre, o mesmo possui um tempo de vida entre 2 e 6 dias na atmosfera, podendo atingir cerca de 4.000 km de distância de sua fonte de emissão. Seu processo de dispersão é bastante complexo, dependendo das condições climáticas, topografia e altura e projeto da chaminé. Em geral, chaminés elevadas são utilizadas para uma maior dispersão. Contudo, se o nível de turbulência na atmosfera for baixo, uma pluma de gases mover-se á por centenas de quilômetros antes de se dispersar.

Ao ser lançado na atmosfera, uma fração de SO₂ sofrerá oxidação por meio de uma variedade de mecanismos que envolvem interações em fase gasosa chamadas de oxidação homogênea, cujo mecanismo é iniciado com reação de SO₂ com o radical hidroxilo (HO), composto pelas reações (1) a (4):



Esse mecanismo envolve a presença de radicais altamente reativos com um elétron livre (HO, HSO₃, HSO₅ e HSO₄). O radical livre hidroxilo (HO) é formado na atmosfera por um número de reações, normalmente envolvendo a decomposição química ocasionada pela luz (fotólise), nas quais as ligações químicas covalentes são destruídas pela absorção da radiação solar. Esse processo de formação do radical hidroxilo pode ser resumido como na Figura 2, abaixo.

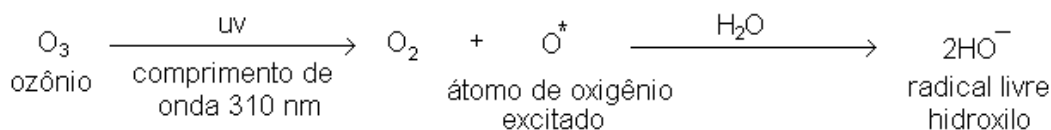


Figura 2 : Formação do radical hidroxilo.

Além do mecanismo apresentado pelas reações (1) a (4), parte do SO₂ lançado para atmosfera se oxida para SO₃ e este, pela reação com vapor d'água, é convertido em H₂SO₄. A formação de SO₃ e H₂SO₄ pode ocorrer antes de os

produtos de combustão deixarem a chaminé, se a temperatura for baixa o suficiente. O ácido é depositado através da chuva, no solo, nas águas e nas plantas. E essa chuva ácida, geralmente também possui ácido nítrico formado a partir de óxidos de nitrogênio (NO_x). NO_x é nomenclatura dada ao conjunto de gases $\text{NO} + \text{NO}_2$. Os danos causados pela chuva ácida ao meio ambiente são incalculáveis.

A expressão *chuva ácida* é atualmente utilizada de maneira mais ampla para descrever as diversas formas em que os ácido são despejados da atmosfera (www.epa.gov/airmarkets/acidrain, 1996). A expressão mais precisa é deposição ácida, que possui duas partes: uma úmida e outra seca.

A deposição úmida refere-se à chuva, neblina e neve ácidas. Quando essa solução ácida precipita e flui pelo solo, acaba afetando uma grande variedade de plantas e animais. A intensidade desses efeitos depende de muitos fatores, que inclui o grau de acidez da solução, a capacidade do solo em absorver a acidez, e os tipos de peixes, árvores e outros seres envolvidos. A Figura 3 apresenta um esquema de como a poluição ácida úmida é formada e transmitida.

A deposição seca refere-se a gases ácidos e partículas. Cerca de 50% do material ácido na atmosfera cai no solo através de deposição seca. O vento sopra as partículas e os gases ácidos para as superfícies externas de edifícios, automóveis e árvores. Os produtos dessa deposição seca também podem ser lavados dessas superfícies por água de chuva. Quando isso acontece, a água resultante do processo possuirá uma acidez ainda maior do que a água da chuva.

Os ventos podem transportar por centenas de quilômetros componentes que causam as deposições ácidas secas e úmidas. Conforme mencionado, o SO_2 e o NO_x são os causadores primários da chuva ácida.

A chuva ácida ocorre quando esses gases reagem na atmosfera com a água, o oxigênio e outros compostos. A luz solar aumenta essas taxas de reação tendo como resultado uma solução aquosa de ácido sulfúrico e ácido nítrico. Ela causa acidificação dos lagos e correntes de água, danificando as árvores e o solo. Adicionalmente, acelera a deterioração de materiais e pinturas de edifícios. Antes de se depositarem no solo, os gases e as partículas derivados do SO_2 e do NO_x , incluindo aí os sulfatos e nitratos, contribuem para diminuir a visibilidade e prejudicar a saúde da população.

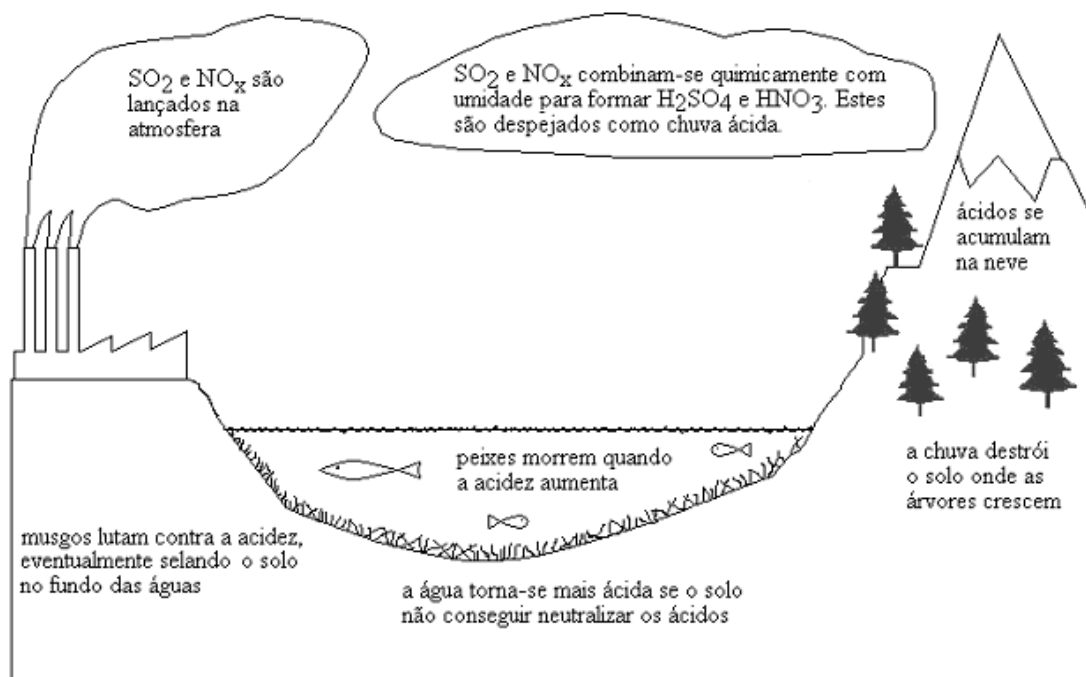


Figura 3 – Esquema de como se transmite a poluição ácida úmida.

Fonte : Time Magazine (1982), citado em Carvalho & Lacava (2003).

Segundo Carvalho & Lacava (2003), a utilização de chaminés altas aumenta a extensão de ocorrência das chuvas ácidas, por causa da maior dispersão dos óxidos de enxofre e nitrogênio; no entanto, localmente o impacto da chuva ácida é reduzido, pois a possibilidade de neutralização dos ácidos pelo próprio ambiente aumenta. A água pura tem um pH de 7,0. A chuva normal é ligeiramente ácida porque o dióxido de carbono do ar se dissolve na água, de maneira a produzir um pH de cerca de 5,6. Se o pH for inferior a esse valor, a chuva é considerada ácida. A sensibilidade de um ecossistema à chuva ácida depende da quantidade de ácido depositada, da característica das rochas, do solo em neutralizar o ácido e da resistência dos organismos vivos às conseqüentes mudanças. Além da chuva ácida, a presença do dióxido de enxofre, mesmo em baixa concentração na atmosfera, pode causar sérios danos à saúde. O efeito primário à exposição ao dióxido de enxofre é sobre o sistema respiratório. Por ser altamente solúvel em água, esse dióxido é absorvido nas passagens úmidas do sistema respiratório, produzindo irritações e aumentando a resistência à aspiração, especialmente nas pessoas que já possuem alguma debilidade respiratória ou asma.

Dessa forma, a exposição a esse gás pode aumentar significativamente o esforço requerido para respiração, além de estimular o surgimento de secreções da mucosa. Já se observou que, em algumas áreas metropolitanas, a concentração de SO_2 é da ordem de 1ppm (Bailie, 1978) e a exposição a esses níveis de concentração acarreta constrição das vias no pulmão.

O dióxido de enxofre disperso na atmosfera pode causar danos não só aos humanos e aos animais, mas também aos vegetais. A exposição a elevados níveis de SO_2 pode acarretar a necrose do tecido das folhas das plantas. As bordas e as áreas entre as veias das folhas são particularmente destruídas. Além disso, parte do dióxido de enxofre disperso é convertido em ácido sulfúrico, dessa forma, as plantas podem ser destruídas por aerossóis de ácido sulfúrico, de uma maneira muito mais devastadora do que quando gotas de ácido atingem as folhas, como no caso da chuva ácida.

Outro poluente bastante combatido é o óxido de nitrogênio. NO_x é o termo geral que designa a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), os dois compostos de nitrogênio mais emitidos em processo de combustão.

Normalmente, as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de NO_2 . Contudo, uma vez lançado na atmosfera, o NO rapidamente se transforma em NO_2 e as taxas emissão mássica de NO_x são sempre calculadas considerando seus dois compostos como exclusivamente NO_2 .

Em geral as concentrações de NO_2 na saída das chaminés permanecem bastante baixas. Em baixas temperaturas, a relação NO_2/NO é cerca de 3, mas a concentração de ambos os óxidos é bastante pequena. Essa relação baixa drasticamente para temperatura mais altas, sendo, geralmente, menor que 0,15 para temperatura acima de 500°C , segundo Bailie (1978).

A alta temperatura de operação das câmaras de combustão e a utilização de combustíveis com teores de nitrogênio são fatores que contribuem para a formação de NO_x . Esse poluente, além de, como o SO_2 , provocar a chuva ácida, é o precursor principal das reações fotoquímicas que levam à formação do *smog* fotoquímico. *Smog* é uma névoa marrom-amarelada que aparece primariamente sobre áreas urbanas em dias ensolarados. Os componentes do *smog* incluem ozônio, NO_x , componentes orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*, VOC), SO_2 , aerossóis

e material particulado. Essa mistura resulta da reação entre poluentes atmosférico sob forte luz solar. O *smog* ocorre principalmente no verão, quando há muita luz do sol e as temperaturas são maiores. Em quantidade excessiva, o *smog* ameaça as pessoas, os animais e as plantas. O poluente atmosférico predominante no *smog* encontrado em áreas urbanas é o ozônio (O₃) no nível do solo.

A formação de ozônio no nível do solo ocorre como resultado de reação química entre formas distintas de poluentes e luz solar. Dois grupos de poluentes são importantes: os NO_x e os VOCs. Quando uma massa de ar estaciona sobre áreas urbanas, os poluentes lá permanecem por longos períodos de tempo. A luz solar interage com esses poluentes, formando o ozônio ao nível do solo.

O NO_x emitido durante a combustão depende da composição do combustível, do modo de operação e do projeto dos queimadores e da câmara de combustão. Cada um desses parâmetros é significativo em relação ao nível final de NO_x emitido. A formação desses poluentes é atribuída as duas fontes distintas (Wood, 1994):

a) NO_x atmosférico, formado a partir da oxidação do N₂ do ar atmosférico, seguindo principalmente dois mecanismos de formação: o NO_x térmico, e o NO_x imediato (prompt), formado na região de frente de chama.

b) NO_x do combustível, formado a partir da quebra das ligações do nitrogênio presente no combustível e reação com oxigênio.

Ao serem lançados para atmosfera, os óxidos de nitrogênio, entram em contato com o vapor d'água, formando o ácido nítrico, que, em conjunto com o H₂SO₄ formado a partir da emissão de SO₂ durante a queima de combustíveis com teores de enxofre, representa o maior constituinte da chamada chuva ácida. Conforme já observado, o aumento da acidez no solo e nas águas pode causar prejuízos incalculáveis aos animais, aos vegetais e ao ser humano.

Além da chuva ácida, a ação de raios ultravioleta (UV) de origem solar sobre o NO₂ liberado no meio ambiente, conforme reações 5 e 6, ocasiona transformações fotoquímicas que levam à formação do ozônio (O₃) (Kennedy, 1986).



A presença do ozônio na troposfera, ou seja, na baixa atmosfera, tem conseqüências completamente diferentes da sua presença na estratosfera, pois apresenta-se como um risco para a saúde humana, provocando problemas como tosse e diminuição de capacidade pulmonar. Já na estratosfera (15 a 40 km acima do solo), a camada de ozônio tem as funções de agir como absorvedora dos raios ultravioleta (UV), evitando que eles alcancem o solo e causem danos aos animais, plantas e seres humanos, e controlar o fluxo de calor através da atmosfera por absorver a radiação solar refletida. No entanto, uma fração ínfima do ozônio da estratosfera atinge a superfície terrestre. Dessa forma, o mecanismo descrito pelas reações (5) e (6) é a maior fonte de ozônio dissolvido na troposfera, maior mesmo que os processos industriais que liberam diretamente ozônio.

Um efeito específico de O_3 é a quebra das ligações $C \equiv C$ existentes nos compostos orgânicos. Em altas concentrações do poluente, os tecidos humanos, vegetais e animais são totalmente destruídos. Nas plantas seu efeito pode ser detectado pela coloração prateada. Ação semelhante é observada em borrachas e plásticos, que se tornam ressecados e quebradiços.

O NO_x e O_3 são responsáveis diretos por edemas pulmonares, uma vez que, sendo ambos solúveis em gordura, penetram profundamente nos alvéolos, provocando a desnaturação de proteínas e tornando porosas as paredes dos alvéolos e dos capilares. Assim, os pulmões vão acumulando lentamente um líquido espumoso. O estágio final do edema é a morte por asfixia (Lopes, 1995).

Nas plantas, o NO_x e O_3 diminuem a permeabilidade das membranas celulares. A clorofila e a carotenóide são destruídas, diminuindo a capacidade fotossintética. Além disso, esses compostos bloqueiam a troca gasosa das folhas. Por fim, a presença de NO_x no interior das células acarreta a formação de nitrito, que possui atividade metagênica e altera as características hereditárias.

Assim, em razão dos prejuízos ambientais citados, políticas de controle da emissão dos óxidos de nitrogênios são extremamente necessárias. Durante os anos 60 e início dos anos 70, muitas pesquisas foram direcionadas para entender os mecanismos reacionais de formação e destruição do NO_x . Como a economia dos países desenvolvidos e em desenvolvimento está fortemente baseada em uma política energética em que a queima de combustíveis fósseis se apresenta em nível elevado,

além de uma maior preocupação com o meio ambiente, desde o final da década de 1970 até os dias atuais, diversas pesquisas e desenvolvimento tecnológicos foram e estão sendo realizados com intuito de minimizar a emissão desse poluente.

O monóxido de carbono (CO) resultado da combustão incompleta, contribui para a poluição atmosférica e representa perda de energia. É um gás inodoro e venenoso e seus efeitos e sintomas em pessoas são apresentados na Tabela 6. Os valores são aproximados e variam de indivíduo para indivíduo, depende do estado de saúde e do nível de atividade física.

Tabela 6 - Os efeitos e sintomas do monóxido de carbono em pessoas de acordo com concentração e tempo de exposição.

ppm	Efeitos e sintomas nas pessoas.	Tempo
35	Nível permissível de exposição.	8 horas
200	Dor de cabeça leve e desconforto.	3 horas
400	Dor de cabeça e desconforto.	2 horas
600	Dor de cabeça e desconforto.	1 hora
1.000-2.000	Confusão, dor de cabeça e náusea.	2 horas
1.000-2.000	Tendência a cambalear.	1 ½ hora
1.000-2.000	Palpitação no coração.	30 minutos
2.000-2.500	Perda de consciência.	30 minutos
4.000	Fatal.	Menos de 1 hora

Fonte :www. afcint.com / cospecinst.htm (2001).

A ausência do CO em áreas urbanas é sempre desejável, por causa de sua toxidez. No entanto, pode-se pensar que a oxidação completa do CO em CO₂ solucionaria totalmente o problema da emissão de processos de combustão, o que não é realidade. O CO₂ na atmosfera é um dos gases que mais absorvem a radiação infravermelha, contribuindo com o “efeito estufa”.

Desde a década de 1950, as concentrações de gases com capacidade de absorver a radiação infravermelha aumentaram muito na atmosfera, principalmente pelo fato de as nações se tornarem mais industrializadas. Apesar disso, foi nas décadas d

lobal se tornaram

alarmantes. Infelizmente, o aproveitamento de energia pela maioria dos países, altamente industrializados ou não, está baseado na queima de combustíveis fósseis ou de biomassa, e essa situação deverá manter-se ainda por algumas décadas.

2.1.4 – Emissões Atmosféricas e o Aspecto Legal no Estado de São Paulo.

Na questão legal, os limites ou valores máximos para as emissões atmosféricas são levados sempre em consideração, o mais restritivo, frente as legislações ambientais municipal, estadual e federal.

No âmbito federal, segundo Bernardo&Favoreto , o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, através da Resolução nº 8 de 6 de dezembro de 1990, considerando a necessidade do estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) em fontes fixas de poluição; levando em conta que, entre toda a tipologia industrial, os processos de combustão externa constituem-se no maior contingente de fontes fixas de poluentes atmosféricos, o que justifica ser a primeira atividade a ter emissões regulamentadas em nível nacional, resolve:

Art. 1º Estabelecer, em nível nacional, limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) para processos de combustão externa em fontes fixas de poluição com potências nominais totais até 70 MW (setenta megawatts) e superiores.

*§ 3º Entende-se por processo de combustão externa em fontes fixas toda a queima de substâncias combustíveis realizada nos seguintes equipamentos: **caldeiras**; geradores de vapor; centrais para geração de energia elétrica; fornos; fornalhas, estufas e secadores para geração de energia térmica, incineradores e gaseificadores.*

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, ficam definidos os seguintes limites máximos de emissão para partículas totais e de dióxido de enxofre (SO₂), expressos em peso de poluentes por poder calorífico superior do combustível e densidade calorimétrica.

2.1 Para novas fontes fixas com potência nominal total igual ou inferior a 70 MW (setenta megawatts)

2.1.1 Áreas Classe I

2.1.1.1 Áreas a serem atmosféricamente preservadas (Unidades de Conservação com exceção das APA's).

Nestas áreas fica proibida qualquer atividade econômica que gere poluição do ar.

2.1.1.2 *Áreas a serem atmosféricamente conservadas (lazer, turismo, estâncias climáticas, hidrominerais e hidrotermais).*

a) *Partículas Totais*

120 (cento e vinte) gramas por milhão de quilocalorias.

b) *Densidade Colorimétrica*

Máximo de 20% (vinte por cento), equivalente à Escala Ringelmann nº 1, exceto na operação de ramonagem e na partida do equipamento.

c) *Dióxido de Enxofre (SO₂)*

2.000 (dois mil) gramas por milhão de quilocalorias.

d) O limite de consumo de óleo combustível por fonte fixa (correspondente à capacidade nominal total do(s) equipamento(s), será de 3.000 toneladas por ano. Consumos de óleo superiores ao ora estabelecido, ou o uso de outros combustíveis estarão sujeitos à aprovação do órgão Estadual do Meio Ambiente por ocasião do licenciamento ambiental.

O local onde foi desenvolvido o estudo é área industrial às margens da Rodovia Presidente Dutra, excluindo –se do item 2.1.1-Área de Classe 1.

2.1.2 *Áreas Classes II e III*

a) *Partículas Totais*

350 (trezentos e cinqüenta) gramas por milhão de quilocalorias (para óleo combustível).

b) *Densidade Colorimétrica*

Máximo de 20% (vinte por cento), equivalente à Escala de Ringelmann nº 1, exceto na operação de partida do equipamento.

c) *Dióxido de Enxofre (SO₂)*

5.000 (cinco mil) gramas por milhão de quilocalorias (para óleo combustível e carvão mineral).

2.2 Para novas fontes fixas com potência nominal total superior a 70 MW (setenta megawatts)

Esta Resolução Federal data de 06 de dezembro de 1990, 11 anos após um dos equipamentos em estudo ter sido instalado e operando com óleo combustível 1A. Os itens 2.1 e 2.2 do artigo 2º citam “...fontes novas...”, tornado inócuos os parâmetros dos limites máximos de partículas totais, densidade colorimétrica e SO₂. A Licença de Funcionamento da caldeira a óleo nº 03/0116/9 emitida em 26 de abril de 1979, não fazia menção alguma a níveis de partículas totais e SO₂. Quanto a densidade emitida na queima do combustível é mencionado o artigo 31 do Decreto Estadual nº 8.468, de 08/09/76, que cita: ”fica proibida a emissão de fumaça por

fontes estacionárias, com densidade colorimétrica superior ao Padrão 1 da Escala de Ringelmann”.

Art. 3º Para outros combustíveis, exceto óleo combustível e carvão mineral, caberá aos Órgãos Estaduais de Meio Ambiente o estabelecimento de limites máximos de emissão para partículas totais, dióxido de enxofre e, se for o caso, outros poluentes, quando do licenciamento ambiental do empreendimento.

Art. 4º Cabe aos órgãos Estaduais de Meio Ambiente propor aos governos de seus respectivos estados o enquadramento de suas áreas Classes II e III, conforme já previsto na resolução CONAMA nº 5/89 e Resolução CONAMA nº 3/90.

Art. 5º O atendimento aos limites máximos de emissão aqui estabelecidos não exime o empreendedor do atendimento a eventuais exigências de controle complementares, conforme a legislação vigente.

Art. 6º A verificação do atendimento aos limites máximos de emissão fixado através desta Resolução, quando do fornecimento da LO – Licença de Operação, poderá ser realizada pelo órgão ambiental licenciador ou pela Empresa em Licenciamento, desde que com acompanhamento do referido órgão ambiental licenciador.

Como não houve em nenhum Estado o enquadramento de áreas classes II e III esta Resolução tornou-se inócua. Portanto, no âmbito da legislação ambiental no Estado de São Paulo, tem-se o Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que aprova o que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente, no Título III – Da Poluição do Ar, Capítulo I, das Normas para utilização e Proteção do Ar e Seção I, das Regiões de Controle de Qualidade do Ar; aqui apresentado compilado e em separado os artigos e itens que são de interesse apenas ao foco do presente estudo.

Art. 20 – Para efeito de utilização e prevenção do ar, o território do Estado de São Paulo fica dividido em 11 (onze) Regiões, denominadas Regiões de controle de Qualidade do Ar – RCQA.

A região de Controle de Qualidade do Ar, em que se localizam as caldeiras em foco é a 3 - Região do Vale do Paraíba – RCQA 3;

δ 2º - Para a execução de Programas de controle da poluição do ar, qualquer Região de Controle de Qualidade do Ar poderá ser dividida em sub-regiões, constituídas de um, de dois ou mais Municípios, ou ainda de parte de um ou de partes de vários Municípios.

Art. 21 – Considera-se ultrapassado um padrão de qualidade do ar, numa Região ou Sub-Região de Controle de Qualidade do Ar, quando a concentração aferida em qualquer das Estações Medidoras localizadas na área correspondente exceder, pelo menos, uma das concentrações máximas especificadas no artigo 29.

Art. 23 – Considera-se saturada, em termos de poluição quando qualquer valor máximo dos padrões de qualidade do ar nelas estiver ultrapassado.

Art. 24 – Nas Regiões ou Sub-Regiões consideradas saturadas, a CETESB poderá estabelecer exigências especiais para atividades que lançar poluente.

Art. 25 – Nas Regiões ou Sub-Regiões ainda, não consideradas saturadas, será vedado ultrapassar qualquer valor máximo dos padrões de qualidade do ar.

Da seção II , Das Proibições e Exigências Gerais

Art. 28 – A CETESB, nos casos em que se fizer necessário, poderá exigir.

I – a instalação e operação de equipamentos automáticos de medição com registradores, nas fontes de poluição do ar, para monitoramento das quantidades de poluentes emitidos, cabendo a esse órgão, à vista dos respectivos registros, fiscalizar seu funcionamento;

II – que os responsáveis pelas fontes de poluição comprovem a quantidade e qualidade dos poluentes atmosféricos emitidos, através de realização de amostragens em chaminé, utilizando-se de métodos aprovados pelo referido órgão;

III – que os responsáveis pelas fontes poluidoras construam plataformas e forneçam todos requisitos necessários à realização de amostragens em chaminés.

Capitulo II , Dos Padrões :Seção I , dos Padrões de Qualidade

Art. 29 – Ficam estabelecidos para todo território do Estado de São Paulo os seguintes Padrões de Qualidade de Ar:

I - para partículas em suspensão:

a) 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior – concentração média geométrica anual; ou

b) 240 (duzentos e quarenta) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior – concentração média de 24 (vinte e quatro) horas consecutivas, podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

II – para dióxido de enxofre:

a) 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior – concentração média aritmética anual; ou

b) 365 (trezentos e sessenta e cinco) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior – concentração média de 24 (vinte e quatro) horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

III – para monóxido de carbono:

a) 10.000 (dez mil) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior – concentração da máxima média de 8 (oito) horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano ou

b) 40.000 (quarenta mil) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior – concentração da máxima média de 1 (uma) hora, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

IV – para oxidantes fotoquímicos: 160 (cento e sessenta) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior concentração da máxima média de 1 (uma) hora, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

δ 1º - Todas as médias devem ser corrigidas para temperatura de 25º C (vinte e cinco graus Celsius) e pressão de 760 mm (setecentos e sessenta milímetros) de mercúrio.

δ 2º- Para a determinação de concentração das diferentes formas de matéria, objetivando compará-las com Padrões de qualidade do Ar, deverão ser utilizados os métodos de análises e amostragem definidos neste regulamento ou normas dele decorrentes, bem como Estações Medidoras localizadas adequadamente, de acordo com critérios da CETESB.

δ 3º- A frequência de amostragem deverá ser efetuada no mínimo por um período de 24 (vinte e quatro) horas a cada 6 (seis) dias, para dióxido de enxofre e partículas em suspensão, e continuamente para monóxido de carbono e oxidantes fotoquímicos.

δ 4º - Os Padrões de Qualidade do Ar, para outras formas de matéria, serão fixados por Decreto.

Art. 30 – Para os fins do parágrafo 2º do artigo anterior, ficam estabelecidos os seguintes métodos

I – para partículas em suspensão: Método de Amostrador de Grandes Volumes, ou equivalente, conforme Anexo 1 deste Regulamento;

II – para dióxido de enxofre: Método de Pararosanilina ou equivalente, conforme Anexo 2 deste Regulamento;

III – para monóxido de carbono: Método de Absorção de Radiação Infravermelho não Dispersivo, ou equivalente, conforme Anexo 3 deste Regulamento;

IV – para oxidantes fotoquímicos (como Ozona): Método da Luminescência Química, ou equivalente;

Parágrafo Único – Consideram-se Métodos Equivalentes todos os Métodos de Amostragem de Análise que, testados pela CETESB, forneçam respostas equivalentes aos métodos de referência especificados nos Anexos deste Regulamento, no que tange às características de confiabilidade, especificados, precisão, exatidão, sensibilidade, tempo de resposta, desvio de zero, desvio de calibração, e de outras características consideráveis ou convenientes, a critério da CETESB.

δ 3º - Caberá às fontes de poluição demonstrar a CETESB que suas emissões encontram dentro dos limites constantes do Anexo 8.

Art. 2º - As fontes de poluição, a que se refere este Decreto deverão se submeter à apreciação da CETESB, no prazo de 120 (cento e vinte) dias a contar da publicação, seus projetos de sistemas de controle dos poluentes e de equipamentos que possibilitem a aferição de sua eficiência operacional, acompanhados do respectivo cronograma de implantação.

Seção III, Dos Padrões de Condicionamento e Projeto para Fontes Estacionárias

Art. 34 – O lançamento de efluentes provenientes da queima de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos deverá ser realizado através de chaminé.

Parágrafo único – Em casos de necessidade, a critério da CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, poderão ser feitas exigências complementares.

A legislação ambiental estadual paulista fixou padrões de emissões atmosféricas para partículas em suspensão, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, oxidantes fotoquímicos e emissão de fumaça, através de Decreto em 1976. A dinâmica de intervenção, fiscalização e autuação pelo órgão ambiental fiscalizador - Cetesb ao longo dos tempos deu-se, sobretudo, pelas vias do que o Parágrafo Único determina que em casos de necessidade, a seu critério, poderão ser feitas exigências complementares.

Em se tratando do equipamento caldeira a gás instalada e em operação a partir de 1998, segundo Bernardo&Favoreto(2001), a inócua Resolução Federal datada de 06 de dezembro de 1990, recomenda no artigo 3º que para outros combustíveis, exceto óleo combustível e carvão mineral, caberá aos órgãos Estaduais de Meio Ambiente o estabelecimento de limites máximos de emissão para partículas totais, dióxido de enxofre e, se for o caso, outros poluentes, quando do licenciamento ambiental do empreendimento.

As Licenças de Funcionamento pesquisadas, tanto da caldeira a gás como da caldeira a óleo combustível, traziam observações referentes a densidade da fumaça, não é condicionando as mesmas com relação a níveis de Partículas Totais e SO₂.

2.1.5 – Sistemas de Óleo e Gás Natural em Caldeiras.

Para geração de vapor em caldeiras, o gás natural não apresenta vantagens apenas do ponto de vista ambiental, mas também vantagens relacionadas com redução de complexidade de manutenção. As Figuras 4 e 5 apresentam os diagramas de funcionamento dos processos de geração de vapor utilizando óleo combustível e gás natural, respectivamente.

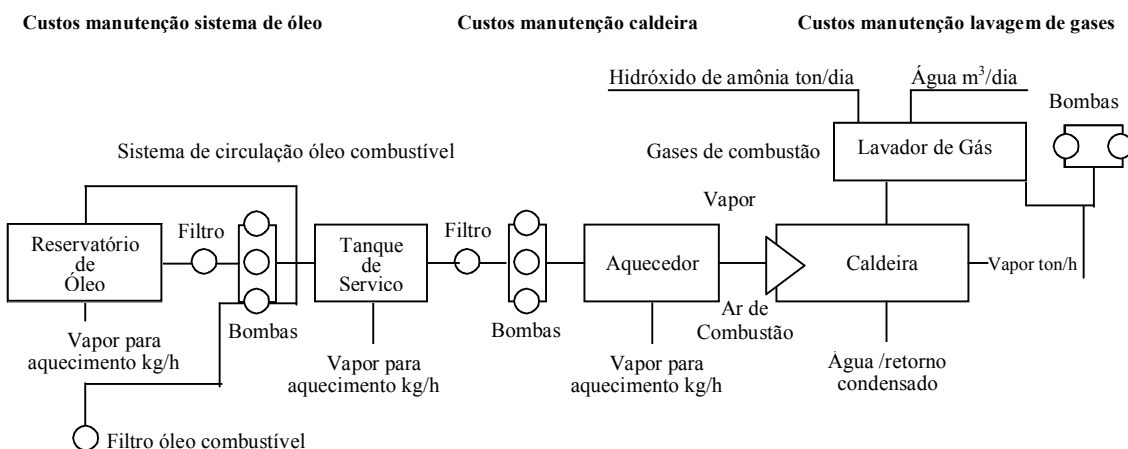


Figura 4 – Sistema de geração de vapor utilizando óleo combustível

Fonte: Comgás (2004).

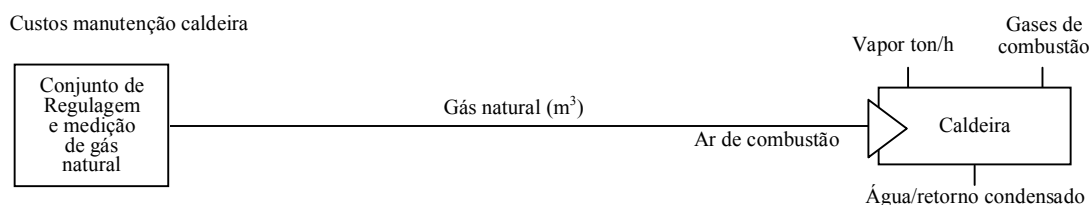


Figura 5 – Sistema de geração de vapor utilizando gás natural

Fonte: Comgás (2004).

Comparando os sistemas de geração apresentados nas Figuras 4 e 5, fica evidente a simplicidade de uma unidade de geração de vapor operando com gás natural do que com óleo combustível. A unidade recebe gás natural de fornecedores

através de uma estação de medição localizada na área industrial (geralmente na entrada); sendo essa estação pertencente ao fornecedor. Além da estação, o sistema de gás deverá ter um vaso de purga para condensados da linha, que poderá estar localizado na própria estação, ou próximo dos equipamentos de queima (caldeiras) ou na rede externa de distribuição, próximo da área consumidora.

Conforme Lage&Lagemann (2003), o estudo de viabilidade econômica na substituição do óleo combustível por gás natural, usando o óleo combustível tipo 1A (Viscosidade igual a 600 SSF a 50 °C), demonstrou uma economia anual de aproximadamente 36% com uso somente de gás natural, cujo custo unitário foi de 0,116 U\$\$/m³ a 20°C, comparando ao custo unitário de 176 U\$\$/ton para o referido óleo combustível (valores médios para o mês de outubro/1999 para as indústrias consumidoras); a Tabela 7 resume os resultados desse estudo.

Tabela 7 : Comparativo de custo unitário entre Gás Natural X Óleo Combustível.

Combustíveis	Unid.	Óleo comb.		Gás Natural		% C. Total
Consumo (Anual)	Quant./ano	3900	(ton OC)	4044,78	(Mn ³ GN)	
Vapor para processo	tvapor	55.474,86		55474,86		
Vapor Adicional (condic.):	tvapor	1.696,38		0,00		
E.P Vapor/Comb (real):	Kgvapor/kgOC	13,79		13,72		
Custo Unitário	U\$\$/unid.	176,00	(ton OC)	116,00	(Mn ³ GN)	
Custo anual do Combustível	U\$\$/ano	686.400,00		469.195,05		
Custo EE Bombeamento:	U\$\$/ano	1.882,00		0,00		0,26%
Custo Diluente	U\$\$/ano	0,00		0,00		0,00%
Custo Vapor Adicional:	U\$\$/ano	21.652				2,95%
Custo Manutenção Caldeira:	U\$\$/ano	23.727,60		0,00		3,23%
Custo Manut. Filtros	U\$\$/ano					0,00%
Custo Total:	U\$\$/ano	733.661,29		469.195,05		
Investimento para Conversão	U\$\$					
Economia:	U\$\$/ano			264.466,24		

Fonte: Lage&Lagemann (2003).

O uso do Gás Natural é perfeitamente factível às outras fontes e outros usos energéticos, como a co-geração, e a sua utilização em grande escala nos grandes centros urbanos, em substituição a outros combustíveis, deverá reduzir a emissão de poluentes e evitar a produção de cinzas e detritos. A Tabela 8 apresenta uma comparação entre o gás natural, o óleo combustível e o GLP para diversos parâmetros.

Tabela 8 : Comparativo entre Gás Natural X Óleo Combustível X GLP.

Item	Gás Natural	Óleo Combustível	GLP
Investimento inicial	Menor	Maior	Menor
Custo para utilização	Menor	Maior	Maior
Custo de Manutenção	Menor	Maior	Maior
Estoque no local de uso	Dispensa	Necessário	Necessário
Condição de pagamento	Após o uso	Antecipado	Antecipado
Uso de área	Menor	Maior	Maior
Pátio de recebimento	Dispensa	Necessário	Necessário
Condicionamento para uso	Nenhum	Aquecimento	Nenhum
Controle de emissões	Simples	Complexo	Simples
Controle de combustão	Simples	Complexo	Simples
Limpeza do local de uso	Fácil	Difícil	Fácil
Escapamento	Fácil dispersão	Remoção difícil	Remoção Difícil
Agressividade das emissões	Muito baixa	Alta	Muito Baixa
Emissões atmosféricas	Não exige	Exigem tratamento	Não exige
Efluentes líquidos	Não exige	Exigem tratamento	Não exige

Fonte: Comgás (2004).

A seguir, a Figura 6, apresenta a razão de CO₂/quantidade de energia liberada para diversos combustíveis fósseis. Também fica evidente que o gás natural, apesar de ser um combustível fóssil, contribui para redução de emissão de gases de efeito estufa.

Na Tabela 9, compara-se as ordens de grandeza das emissões de NO_x, CO₂, Material Particulado, SO₂ e a presença de Enxofre no combustível, para diferentes combustíveis utilizados em caldeiras.

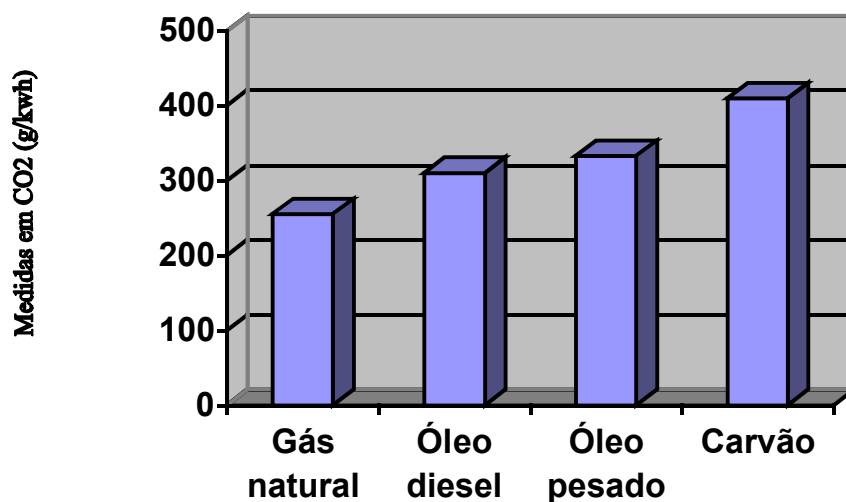


Figura 6 - Emissão de CO₂ (g/kwh) x Combustíveis fósseis.

Fonte: Comgás (2004)

Tabela 9 – Emissões de poluentes para caldeiras industriais.

Emissão (g/kwh)	Gás natural	Óleo diesel	Óleo pesado	Carvão
NO _x	0,22	0,26	0,79	0,78
CO ₂	255	310,5	333	410
Particulados	0	baixo	médio	alto
SO ₂	0	0,59	5,27	5,14
% Enxofre no combustível	0	0,3	2,5	2,0

Fonte : Petrobrás-www.gasenergia.com.br (2004).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – O LOCAL DA PESQUISA DE CAMPO

O presente trabalho foi desenvolvido em uma organização industrial estabelecida em área industrial na Rodovia Presidente Dutra em São José dos Campos – SP, especificamente no Setor de Utilidades, que é o responsável pelo abastecimento do vapor gerado pelas caldeiras, alvos da presente análise.

3.2 – AS CALDEIRAS

Para o desenvolvimento da pesquisa de campo, os resultados de análises de efluentes foram coletados de caldeiras que operavam utilizando ou gás natural ou o óleo como combustível.

As caldeiras a gás natural (duas) são do tipo fogo-tubular horizontal marca Aalborg, modelo Mission 3, com capacidade individual de geração de vapor 10.000 kg/h, pressão de operação de 10,5 kgf/cm² e superfície de troca térmica de 255 m². A Figura 7 apresenta esse equipamento. O ano de fabricação destas caldeiras é 1998, sendo que uma delas entrou em funcionamento pleno nesse mesmo ano e outra em 2003.

Apesar do projeto dessas caldeiras também permitir a queima com óleo, elas só operam com gás natural. Para isso utilizam o queimador modelo KGB 750, do mesmo fabricante das caldeiras, que possui capacidade de queima de 790 Nm³/h de gás natural, ou 9.050 kcal/Nm³. O queimador opera com divisão do ar total em ar primário e ar de combustão. O ar primário é injetado próximo à saída da lança de injeção do gás natural, com o intuito de criar uma melhor mistura entre o combustível e o oxidante. No entanto, esse ar não é suficiente para combustão

completa do combustível. O ar de combustão é injetado concêntrico a lança de combustível; contudo, mais externamente, complementando a quantidade de ar necessária para operação. Ambos os fluxos de ar são injetados com rotação, obtida através da passagem desses fluxos por palhetas direcionadoras, sendo que no caso do ar de combustão essas palhetas são móveis para um possível ajuste do comprimento da chama.



Figura 7 – Caldeira fogo-tubular a gás natural.

Fonte : AALBORG Industries (2002).

Já as caldeiras a óleo combustível também eram do tipo fogo-tubular marca Saurer e operaram entre 1986 e 2001, com capacidade de geração de vapor 8.400 kg/h, pressão de operação de 6,3 kgf/cm² e superfície de troca térmica de 270 m². Esta caldeira utilizava óleo 1A (antigo BFP) como combustível.

Até 1996 utilizavam-se queimadores marca CBC, que possuíam pulverizadores do óleo com vapor como fluido gasoso auxiliar, utilizando um sistema de bicos atomizadores do tipo Y-jet. Em 1997, com intuito de aumentar a capacidade de produção de vapor para 9.000 kg/h, esses queimadores foram substituídos por outros da marca OERTLI, modelo IB.400, com pulverização mecânica. Nesse caso, o óleo aquecido a 150°C é injetado sob pressão (25 kgf/cm² na pressão máxima) através de orifícios. Tais queimadores apresentavam capacidade máxima de

3.3 – METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM

A amostragem em chaminés de fontes estacionárias é um procedimento experimental utilizado para quantificar e avaliar as concentrações de poluentes emitidos através de efluentes gasosos, provenientes dos processos industriais. No Estado de São Paulo, os procedimentos de amostragem são norteados pelas Normas Técnicas da Cetesb, a saber: L9.210 - Análise dos Gases de Combustão através do Aparelho Orsat - Método de Ensaio (1990), E16.030 - Calibração dos Equipamentos utilizados na Amostragem de Efluentes (1995), L9.221 - Determinação dos pontos de amostragem (1990), L9.222 - Determinação da velocidade e vazão dos gases (1990), L9.223 - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso (1990), L9.224 - Determinação da umidade dos efluentes (1993), L9.225 - Determinação de Material Particulado (1995), L9.228 - Determinação de dióxido de enxofre e de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre (1992).

Conforme o Manual de amostragem em dutos e chaminés – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2005), extraíndo a amostra de um volume conhecido do efluente gasoso e, após análises laboratoriais e procedimentos de cálculos, determina-se a quantidade total dos poluentes analisados. O objetivo básico da amostragem em chaminés consiste na realização da medição em campo de uma série de variáveis e parâmetros da fonte poluidora, para que, juntamente com as análises laboratoriais, seja possível determinar a concentração dos poluentes de interesse, quais sejam: MP (material particulado), SO₂ (dióxido de enxofre), SO₃ (trioxido de enxofre), CO (monóxido de Carbono) e NO_x (óxidos de nitrogênio).

A Norma L9.221 Cetesb (1990) , que é aplicável quando o sentido do fluxo dos gases for conhecido , não ciclônico e que tenha seção transversal maior ou igual a 0,070 m², tem como objetivo definir o local na seção transversal da chaminé onde será executado a caracterização do efluente gasoso, além de determinar o número de pontos necessários para a obtenção de amostras representativas nesta seção.

Para chaminés ou dutos de seção circular (que é o caso específico do trabalho), em condições gerais, escolhe-se uma seção transversal que fique a pelo menos 8 diâmetros internos a jusante e a pelo menos 2 diâmetros internos a montante de qualquer distúrbio de fluxo, tal como o causado por curva, expansão, contração, chama visível, entrada ou desvios. Caso isto seja impraticável, deve ser selecionada uma seção transversal que esteja a pelo menos 2 diâmetros internos a jusante e 0,5 diâmetro interno a montante de qualquer distúrbio de fluxo conforme é demonstrado na Figura 8 abaixo.

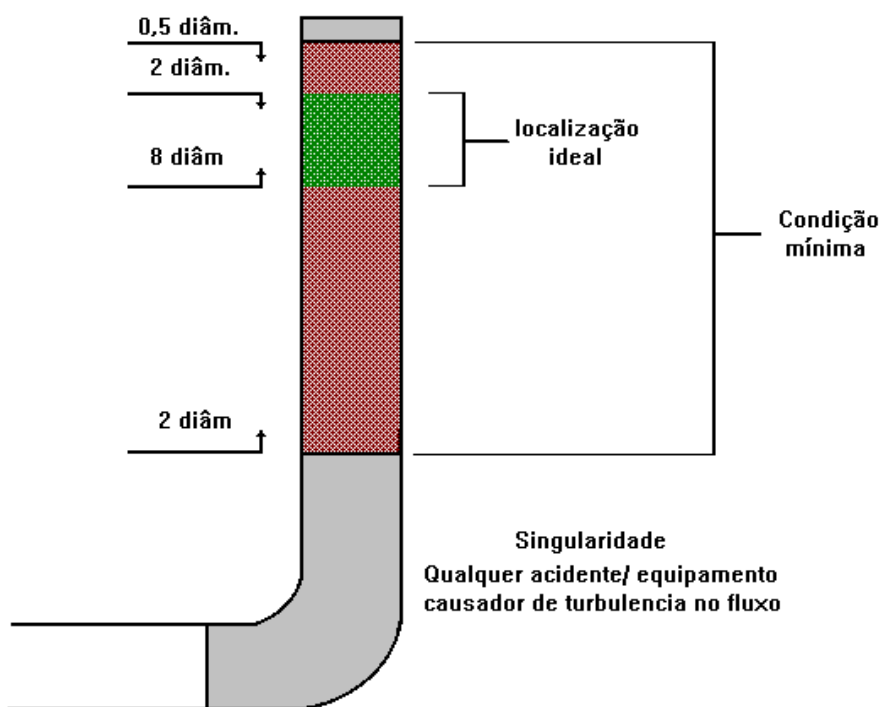


Figura 8 : Esquema da Seção Transversal da Chaminé.

Fonte :Amostragem em dutos e chaminés, Cetesb (2005).

Para amostragem de material particulado em dutos e chaminés, em condições específicas, a determinação do número de pontos, quando a seção selecionada for circular e satisfizer o critério de 8 e 2 diâmetros, o número mínimo de pontos será:

- a) 8 pontos – para diâmetro interno entre 0,30m e 0,60m;
- b) 12 pontos – para diâmetro interno maior que 0,60m.

Quando a localização da seção transversal estiver fora da faixa de 8 e 2 diâmetros internos, o número mínimo de pontos é obtido da Figura 9. Obtêm-se dois números, um a partir da distância a jusante e outro da distância a montante (que podem ser iguais); escolhe-se o maior e este deve ser considerado como número mínimo de pontos.

Conforme Figura 9, a marcação ascendente do $B = 3,8$ Diâmetros, encontra o patamar de 24 pontos de amostragem enquanto que para $A = 10,0$ Diâmetros (fora do da figura) e pela disposição, da esquerda para a direita e descendente, tenderia a encontrar um patamar com número menor de pontos de amostragem e conforme a norma, deve-se ficar com o valor mais crítico, sendo o maior encontrado, qual seja, 24 pontos.

Em função das distâncias A e B em diâmetros tem-se os 24 pontos para amostragens. Uma vez determinados estes pontos da seção transversal, eles devem ser dispostos sobre dois diâmetros perpendiculares (metade em cada diâmetro). Na Figura 10, a disposição dos pontos numa seção circular, no caso, em 24 áreas iguais.

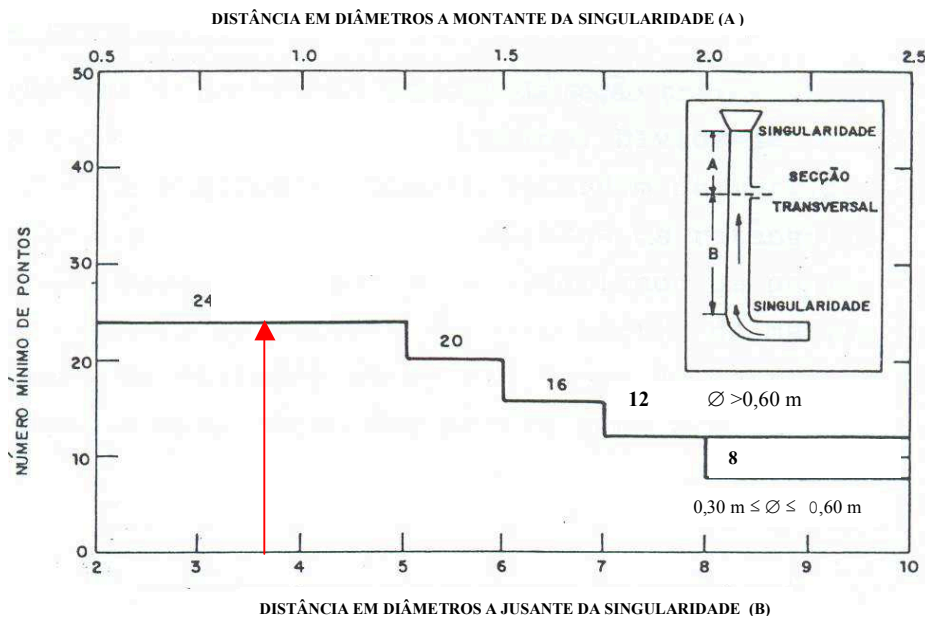


Figura 9 - Número mínimo de pontos para amostragem de MP na Chaminé da caldeira a óleo combustível.

Fonte : Manual de Normas Técnicas L9.221, Cetesb(1990).

Uma vez obtidos os números de pontos da amostragem, eles devem ser distribuídos em áreas iguais formadas por intersecções de áreas circulares e quadrantes. A Figura 10 representa como seria essa divisão para vinte e quatro pontos de amostragem e a Tabela 10 apresenta a distância dos pontos em relação à borda da chaminé em porcentagem do diâmetro da seção transversal.

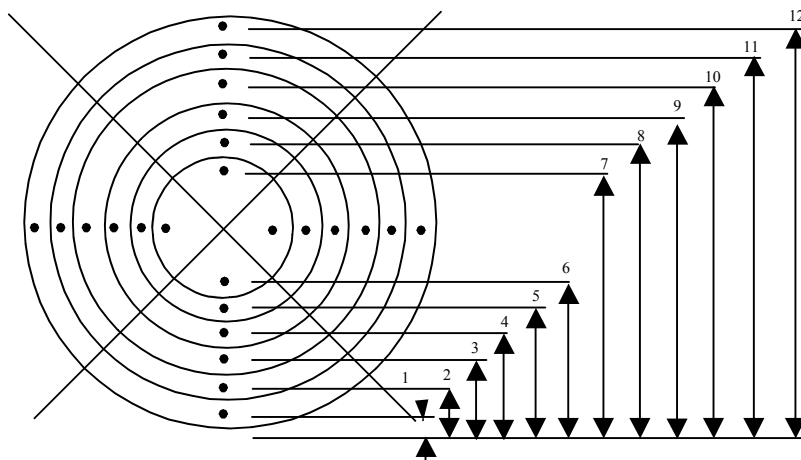


Figura 10 – Seção transversal da chaminé dividida em 24 áreas iguais, e a localização dos pontos de amostragens no centro de cada área.

Fonte : Manual de Normas Técnicas L9.221, Cetesb (1990).

Tabela 10 – Dispositivo dos pontos em dutos e chaminés circulares.

Nº DE PONTOS TRANSVERSOS NUM DIÂMETRO	AFASTAMENTO DO PONTO TRANSVERSO À FACE INTERIOR DA CHAMINÉ, EXPRESSO EM PORCENTAGEM DO SEU DIÂMETRO
1	2,1
2	6,7
3	11,8
4	17,7
5	25,0
6	35,6
7	64,4
8	75,0
9	82,3
10	88,2
11	93,3
12	97,9

Fonte : Manual de Normas Técnicas L9.221, Cetesb (1990).

As chaminés das caldeiras a gás natural possuem 0,65 m de diâmetro e altura de 6,05 m. Também por conveniência, a seção transversal da amostragem foi a 5,40 m a jusante da singularidade ($B = 8,3$) e 0,65 m a montante da próxima singularidade ($A = 1$). Conforme a Figura 11 também são necessários vinte e quatro pontos de amostragem.

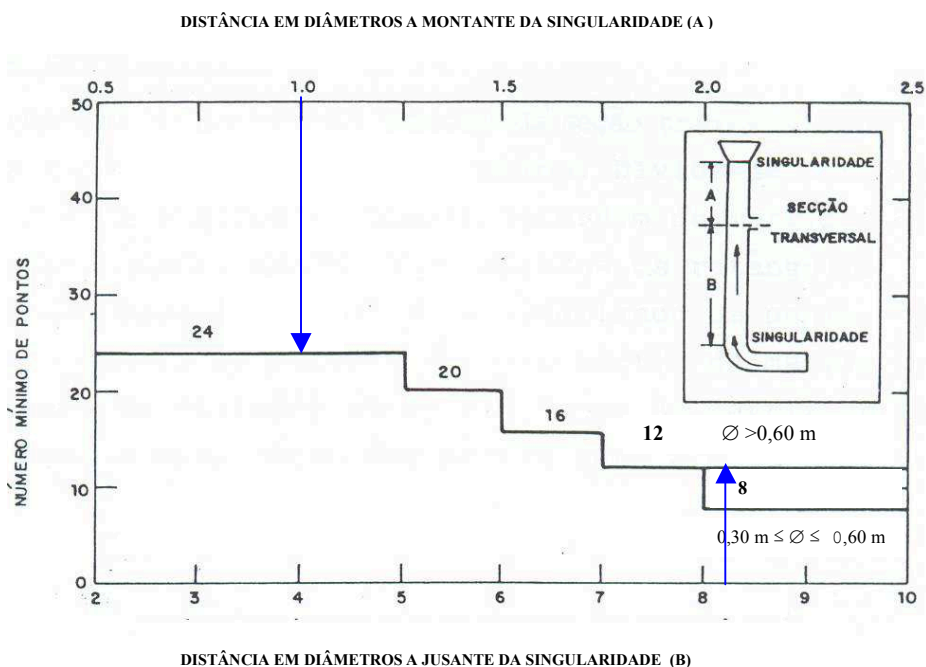


Figura 11 : Esquema da Seção Transversal da Chaminé da caldeira a gás natural.

Fonte : Manual de Normas Técnicas L9.221, Cetesb (1990).

A partir da determinação do local da tomada dos pontos de amostragem na chaminé, utiliza-se o equipamento para medição de campo denominado de trem de amostragem, apresentado na Figura 12.

A amostragem deve ser representativa para todo o fluxo de gases emitidos pela chaminé e isto significa que a velocidade de aspiração da amostra deve ser igual à velocidade com que os gases escoam pela chaminé, ou seja, a amostra deve ser isocinética.

A forma prática para obtenção de uma amostragem isocinética consiste em colocar numa posição bem próxima à boquilha da sonda (entrada dos gases) um sensor de pressão do tipo Pitot, para obtenção indireta da velocidade dos gases no instante da amostragem. A Figura 13 mostra o conjunto Sonda/Boquilha/Pitot.

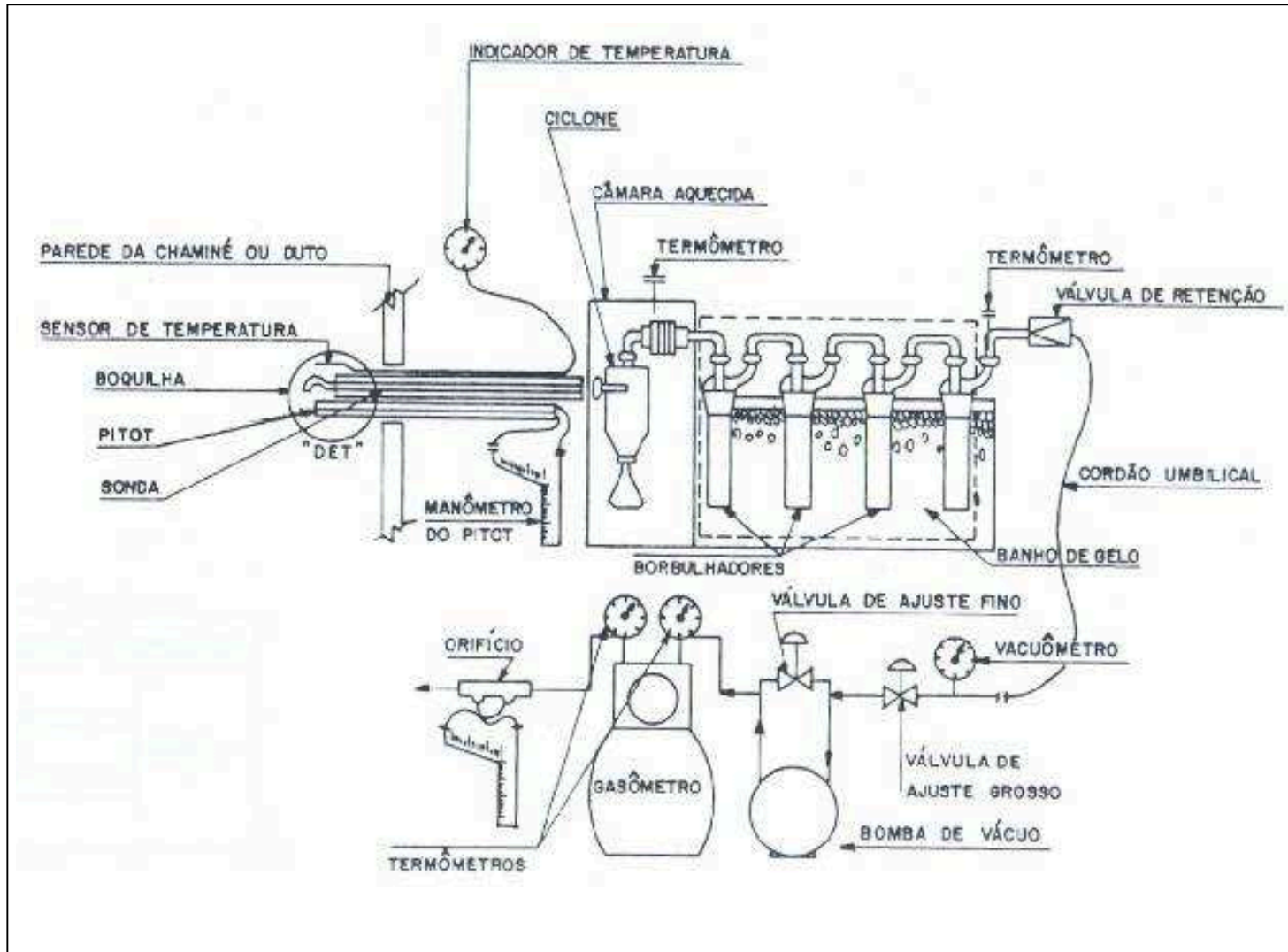


Figura 12 : Trem de Amostragem para particulado
Fonte: Norma Técnica L9.225 Cetesb (1995).

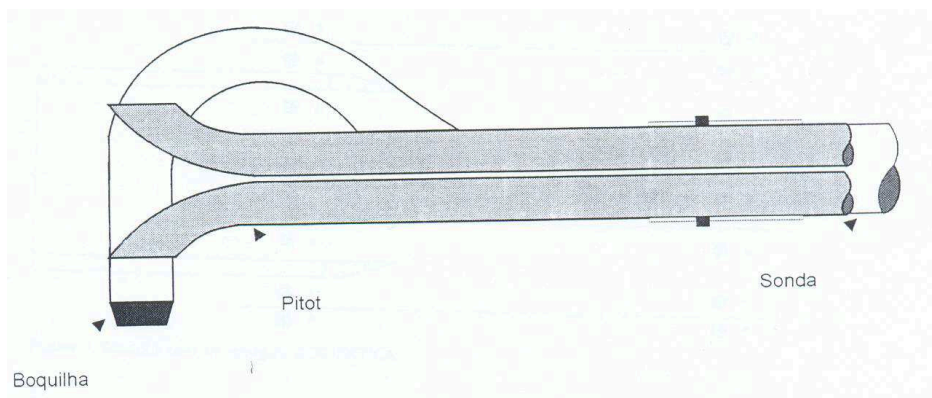


Figura 13 : Conjunto Sonda/Boquilha/Pitot.

Fonte : Amostragem em Dutos e Chaminés – Cetesb (2005).

A sonda de amostragem utilizada é constituída em aço inox e representa uma tubulação que, ao ser inserida na chaminé, serve de veículo para o transporte dos gases/particulados até o conjunto porta-filtro, além de servir como suporte para fixação da boquilha, do tubo de Pitot e do termopar, conforme mostra a Figura 14.



Figura 14 – Sonda de Amostragem Boquilha / Pitot / Termopar.

A amostra é mantida aquecida desde a sonda até a câmara aquecida (Figura 14), para evitar que a água presente nos gases se condensem. Na câmara aquecida encontra-se um mini-ciclone de vidro para separação de partículas de maior tamanho e um filtro para retenção do particulado mais fino. A Figura 15 apresenta a câmara aquecida.



Figura 15 – Caixa Quente / Ciclone / Conjunto Porta Filtro.

Fonte : Amostragem em Dutos e Chaminés.

Uma vez garantida a isocineticidade da amostragem, a coleta de material particulado no ciclone e no filtro da câmara de aquecimento não deve ser inferior a 2,5 minutos por ponto de amostragem. O tempo total de coleta, ou seja, da soma dos pontos, não deve ser inferior a sessenta minutos e também não pode corresponder a um volume inferior a 850 litros nas CNTP, conforme L9.225, Cetesb(1995).

Antes da amostragem é feita uma pesagem no ciclone, no conjunto filtro-porta filtro. Após a amostragem realiza-se uma segunda pesagem desses componentes e a diferença em relação à pesagem inicial indica a quantidade de material particulado retido nesses componentes. Além disso, como parte do material particulado pode se apresentar retido ao longo da sonda, é preciso também contabilizar esse material. Para isso, com a sonda desconectada do trem de amostragem, faz-se uma lavagem interna com acetona e recolhe-se esse conteúdo em um Becker previamente tarado. Por evaporação da acetona a 60°C e posterior pesagem determina-se a quantidade da material particulado retido na sonda.

Os padrões legais de emissão normalmente são expressos em miligramas por normal metro cúbico (mg/Nm^3) e, para a obtenção destes dados, são medidos parâmetros como pressões e temperatura ponto a ponto na chaminé, para então corrigir os valores medidos às condições padrões, fazendo os cálculos com base na lei dos gases ideais.

Considerando ainda que os padrões estabelecidos referem-se a metros cúbicos secos, é necessário que seja descontado o vapor de água existente nos gases amostrados, que no caso de produtos de combustão, podem resultar valores elevados. Para solucionar esse problema, depois da câmara aquecida, a amostra passa por um banho de gelo, para condensar o vapor de água contido nos gases.

A Figura 16 representa um conjunto de reservatórios imersos no banho de gelo onde a amostra escoa da esquerda para direita. Os dois primeiros reservatórios na verdade são borbulhadores, onde antes de iniciar a amostragem adiciona-se um certo volume de água pesado com o próprio reservatório. No final da amostragem, pesam-se novamente os reservatórios e obtém-se a quantidade de umidade retida neles, conforme a L9.224, Cetesb(1993). No terceiro reservatório nenhum líquido é adicionado; contudo, como ele também está imerso no banho de gelo, parte da umidade será condensada no interior deste. Finalmente, o restante da umidade fica retido no quarto reservatório onde está presente um gel de sílica. Assim, o total de água retida durante um tempo de amostragem corresponde à soma do aumento de peso dos reservatórios.

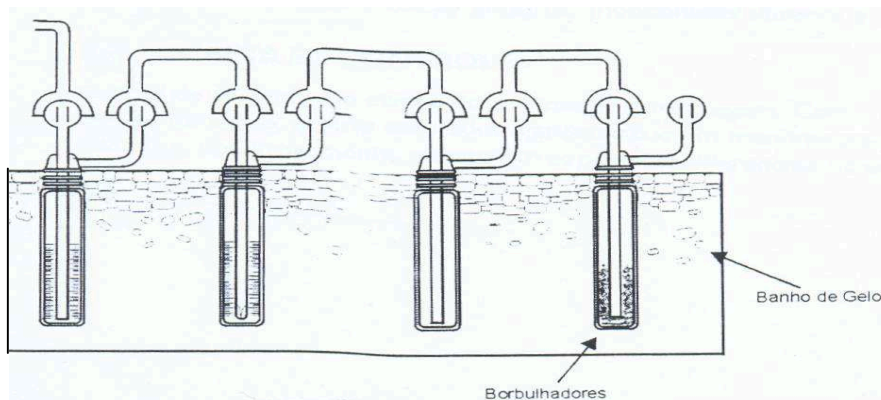


Figura 16 - Conjunto Caixa-Fria/Borbulhadores

Fonte : Amostragem em Dutos e Chaminés, Cetesb (2005).

Para as análises de SO_2 e SO_3 , uma estrutura semelhante à utilizada para determinação da umidade da amostra também é empregada, ou seja, reservatórios/borbulhadores são imersos a um banho de gelo, conforme a norma L9.228, Cetesb (1992). Adiciona-se no primeiro borbulhador 100 ml de isopropanol a 80%, no segundo e terceiro 100 ml de peróxido de hidrogênio e no último

reservatório um gel de sílica. Determina-se o SO_3 do frasco que contém isopropanol por titulação, usando torina como indicador de cor. Gradativamente adiciona-se (gota a gota) solução de perclorato de bário com concentração conhecida (0,01N); quando a mistura mudar da coloração verde para rosa, a seguinte relação é utilizada para determinar a concentração de SO_3 através da relação $N.V = N'.V'$, onde N é a concentração conhecida do perclorato de bário na solução (0,01N), V é volume da alíquota a ser titulada (10 ml), V' é o volume da solução de perclorato consumido na titulação (adicionado a mistura SO_3 /isopropanol/torina) e N' é a concentração do SO_3 .

O SO_2 é determinado de forma semelhante ao SO_3 . Mistura-se o conteúdo dos borbulhadores 2 e 3, retira-se uma alíquota de 10 ml e num Becker adiciona-se 40 ml de isopropanol 100%. Para titulação, utiliza-se torina. Novamente adiciona-se perclorato de bário (0,01N) até a alteração da coloração de verde para rosa. O cálculo da concentração do SO_2 segue o mesmo procedimento do SO_3 .

A determinação da massa molecular seca e do excesso de ar, conforme a norma L9.223 Cetesb (1992), é obtida através da captação de um volume de amostra armazenado e um reservatório flexível e impermeável, com capacidade de 5 a 10 litros, instalado após a bomba de vácuo do trem de amostragem.

A amostra armazenada é conduzida ao aparelho de Orsat, onde se determina as concentrações percentuais de CO_2 , O_2 e CO , de acordo com a L9.210, Cetesb (1990). Por diferença de concentrações, calcula-se o percentual de N_2 . A Figura 17 apresenta o aparelho de Orsat.

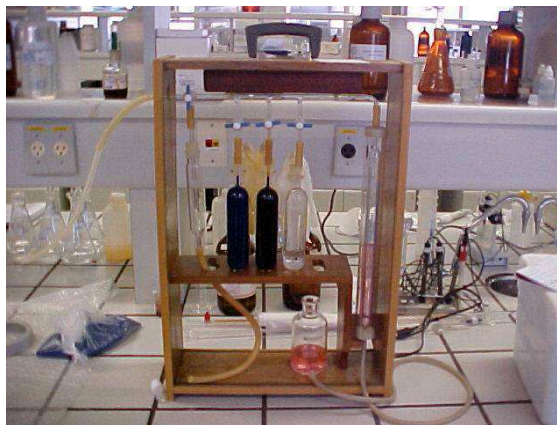


Figura 17 – Aparelho de Orsat.

Fonte : Amó

Conforme a norma L9.210, fazem parte do aparelho de Orsat três ampolas; sendo que na primeira ampola, a incolor da direita para a esquerda na Figura 17, contém uma solução de hidróxido de potássio (KOH), que irá absorver o CO_2 . A quantidade de CO_2 absorvida, correspondente à porcentagem volumétrica desse gás na mistura, é obtida através de uma relação com a diferença obtida em uma coluna com solução 2N de H_2SO_4 e metil orange, antes e depois das passagens da amostra pela ampola com solução de hidróxido de potássio.

Após a retenção do CO_2 , a amostra é direcionada para a ampola central, em cinza escuro na Figura 17, que contém pirogalol em meio alcalino para absorção do O_2 , cuja porcentagem também é obtida por diferença na coluna com solução 2N de H_2SO_4 . Na última ampola, azul na Figura 17, contém cloreto cuproso, cuja função é absorver o monóxido de carbono (CO).

3.4 – DETERMINAÇÃO DAS EMISSÕES DE CO E NO_x

Os resultados do presente trabalho sobre as emissões de MP, SO_2 e SO_3 seguiram criteriosamente as normas da Cetesb para esse fim. Contudo, as emissões de CO e NO_x aqui apresentados foram obtidas por analisadores portáteis de célula eletrolítica, que não são citados nas normas.

Nesse tipo de analisador, amostra recolhida é desumidificada e limpa em um filtro externo combinado, para logo depois ser direcionada para seção de análise (ver Figura 18). A amostra de ao passar pelo filtro combinado, o escoamento sofre uma expansão com redução de temperatura e, como consequência, condensação da água produto da combustão. Parte do material particulado é retida junto com a água decantada. As partículas que ainda permanecem no escoamento são retidas em um filtro tela fina. Assim, a análise é feita em base seca e sem a presença de material particulado.

A amostra de gás é aspirada por uma bomba de vácuo interna ao analisador, posicionada após o sistema de tratamento da amostra já citado. Depois a amostra é direcionada aos sensores de O_2 , CO e NO_x , que funcionam por meio de células eletrolíticas. Estas células são compostas por dois eletrodos, um deles, catodo onde se realiza a redução e outro, o anodo, onde se realiza a oxidação. Ambos estão

imersos em uma solução eletrolítica (condutor iônico), que geralmente é uma dissolução aquosa de íons ou um sal fundido. Tomando como exemplo, análise de oxigênio, as moléculas desse gás circulam através de uma membrana para a solução. Reações entre oxigênio, a solução e os eletrodos produzem uma corrente elétrica proporcional à concentração de oxigênio. A corrente passa através do circuito elétrico e o sinal resultante amplificado é mostrado na leitura digital, fornecendo o resultado em porcentagem volumétrica de oxigênio.

As características desse tipo sensor são similares ao de uma bateria comum, por tanto a eficiência diminui com o tempo. Desta forma, para se obter resultados precisos é recomendável não ultrapassar o intervalo máximo de 60 minutos de amostragem.

Toda vez que o instrumento é ligado o “drift” do zero (auto-zero) é automaticamente corrigido, utilizando-se o ar ambiente como referência, razão pela qual é necessário um ambiente “limpo” para a realização do auto-zero.

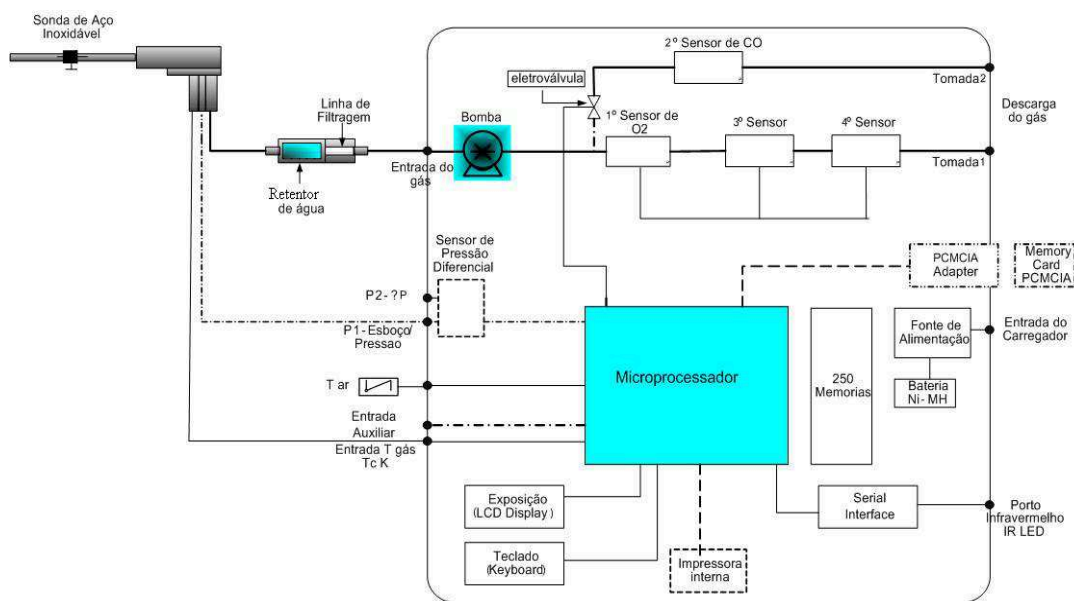


Figura 18 - Diagrama esquemático do analisador de gás portátil.

3.5 – NORMALIZAÇÃO DAS EMISSÕES

Os resultados obtidos através dos laudos entre 1993 e 2004 representam amostras que ocorrem para diferentes condições de excesso de ar, ou seja, diferentes porcentagens de O₂ nos produtos de combustão.

Como o excesso de ar dilui a concentração de qualquer composto presente nos gases de chaminé, para que as emissões possam realmente ser comparadas é necessário corrigi-las para um valor padrão de O₂ nos gases de combustão (Carvalho Jr & Lacava, 2003). Em geral, essa correção normaliza a emissão de um determinado poluente para concentrações corrigidas de 3% de O₂, 7% de O₂ ou 12% de O₂. No presente trabalho adotou-se 7% de O₂.

Para a correção das emissões fez-se uso da equação (1) e a dedução da equação de correção se encontra em Carvalho Jr & Lacava (2003).

$$[A]_{BS, \text{ corr}} = \frac{21 - [O_2]_{BS, \text{ corr}}}{21 - [O_2]_{BS, \text{ real}}} [A]_{BS, \text{ real}} \quad (1)$$

onde $[A]_{BS, \text{ corr}}$ é a concentração do poluente A corrigida, $[O_2]_{BS, \text{ corr}}$ é concentração de O₂ para o valor que se pretende corrigir, no nosso caso 7%, $[O_2]_{BS, \text{ real}}$ é a concentração de O₂ medida e $[A]_{BS, \text{ real}}$ é a concentração do poluente medida. O subscrito BS indica que a medida foi feita em base seca, ou seja, condensou-se e retirou-se a água da amostra.

Tomando como exemplo uma situação onde o resultado das emissões de CO e O₂ em base seca foram 0,02% e 1,92%, respectivamente, a emissão do CO corrigida para 7% de O₂ fica:

$$[CO]_{BS, 7\%O_2} = \frac{21 - 7}{21 - 1,92} \times 0,02 = 0,01\%$$

4 – RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados resultados do estudo realizado junto as caldeiras citadas no capítulo anterior. Os dados brutos foram obtidos a partir de laudos técnicos de análises de chaminés realizadas entre os anos 1993 e 2004, sobretudo para emissão de Material Particulado, SO₂, SO₃, CO e NO_x. Nesse período ocorreram modificações técnicas no Setor de Utilidades e os resultados foram divididos em três grupos, abaixo relacionados.

- 1 - Resultados das caldeiras a óleo operando com queimador cujo sistema de pulverização do combustível é feito com fluido gasoso auxiliar, que para a presente situação é o próprio vapor gerado pela caldeira (análises realizadas entre 1993 e 1995).
- 2 - Resultados para caldeiras a óleo operando com queimador cujo sistema de pulverização é mecânico, ou seja, a pulverização do combustível é feita pela passagem deste sob pressão por um orifício (análises realizadas entre 1997 e 2001).
- 3 - Resultados para caldeiras operando com gás natural como combustível (análises realizadas entre 1998 e 2004).

Entre 1993 e 2004, a Unidade de Geração de Vapor operou da seguinte maneira:

1993 – As caldeiras a óleo, denominadas por caldeiras 1 e 2, utilizaram queimadores com sistema de pulverização do combustível com fluido gasoso auxiliar.

- 1997 – Houve a troca dos queimadores de pulverização com fluido auxiliar por queimadores de pulverização mecânica, para aumento da capacidade de geração de vapor do setor.
- 1998 – Uma caldeira híbrida entrou em operação (denominada por caldeira três), utilizando gás natural.
- 2001 – As caldeiras a óleo deixaram de operar.
- 2003 – Uma segunda caldeira híbrida em operação queimando gás natural.

A operação das caldeiras ocorre com os sopradores de ar na máxima descarga, sendo que a adequação da energia presente nos gases de combustão necessária para gerar o vapor é feita alterando-se a vazão de combustível. Assim, para carga menores de vapor espera-se uma combustão com maior excesso de ar e, conseqüentemente, maior porcentagem de O_2 nos gases de combustão. A medida de carga de vapor aumenta, também aumenta a vazão de combustível, reduzindo o excesso de ar e porcentagem de O_2 nos gases de combustão.

Esse arranjo operacional da caldeira pode ser concluído através dos resultados emitidos nos Laudos de amostragem. Para uma mesma caldeira, a vazão na chaminé praticamente não varia com a quantidade de O_2 nos gases de combustão, como a vazão de combustível é no mínimo quinze vezes menor que a de ar, como condição estequiométrica, então se pôde concluir que a alteração do processo de combustão em função da carga de produção de vapor foi executada através do ajuste da vazão de combustível.

Na seqüência, serão apresentados os resultados das emissões de Material Particulado, SO_2 e SO_3 para os três grupos de condição técnica de operação do Setor de Utilidades. As emissões de CO e NO_x só constam nos laudos dos dois últimos grupos, ou seja, óleo com pulverização mecânica e gás natural.

Os resultados são apresentados em função da porcentagem volumétrica do O_2 nos gases de combustão, representando a condição operacional. Além disso, os resultados foram corrigidos para 7% de O_2 , como apresentado anteriormente.

4.1 – EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO (MP)

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam as emissões de particulados para os grupos 1, 2 e 3, respectivamente.

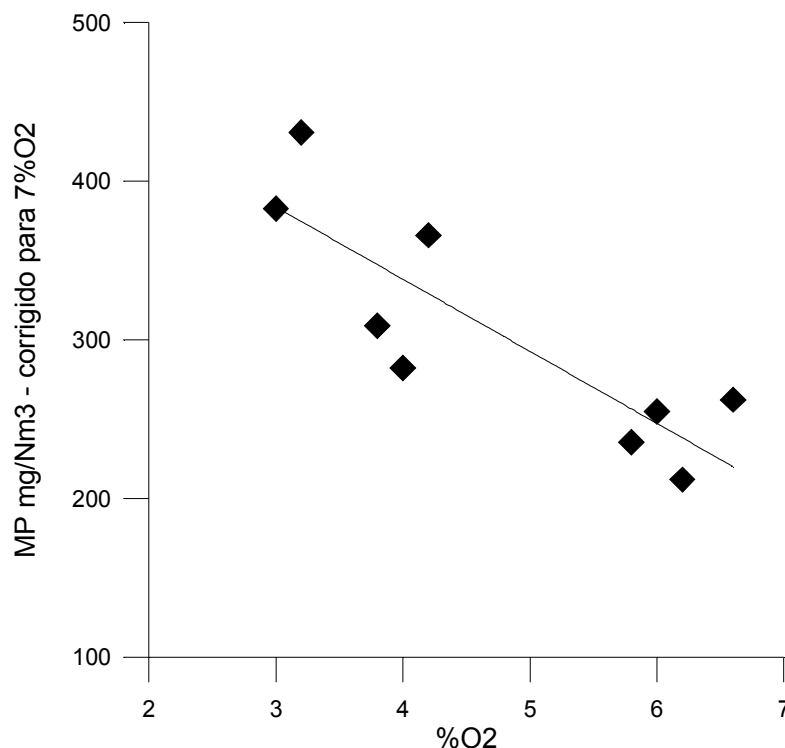


Figura 19 – Emissão de Material Particulado Grupo 1 – pulverização utilizando vapor.

Para os resultados do Grupo 1, nota-se que há uma tendência média de redução da emissão de MP a medida que se aumenta o excesso de ar, ou seja, a porcentagem de O₂ nos gases de combustão. Com a maior disponibilidade de oxidante na região de chama, a tendência natural é de uma redução na quantidade de MP; pois, no caso da queima de óleo e gás, basicamente o material particulado formado são núcleos condensados sólidos com diâmetro inferior a 0,1 μm , conhecidos com fuligem. A fuligem forma-se em regiões da chama onde a temperatura é elevada e há deficiência de oxidante. Desta forma, o maior excesso de ar contribui para redução dessas regiões favoráveis à formação de fuligem.

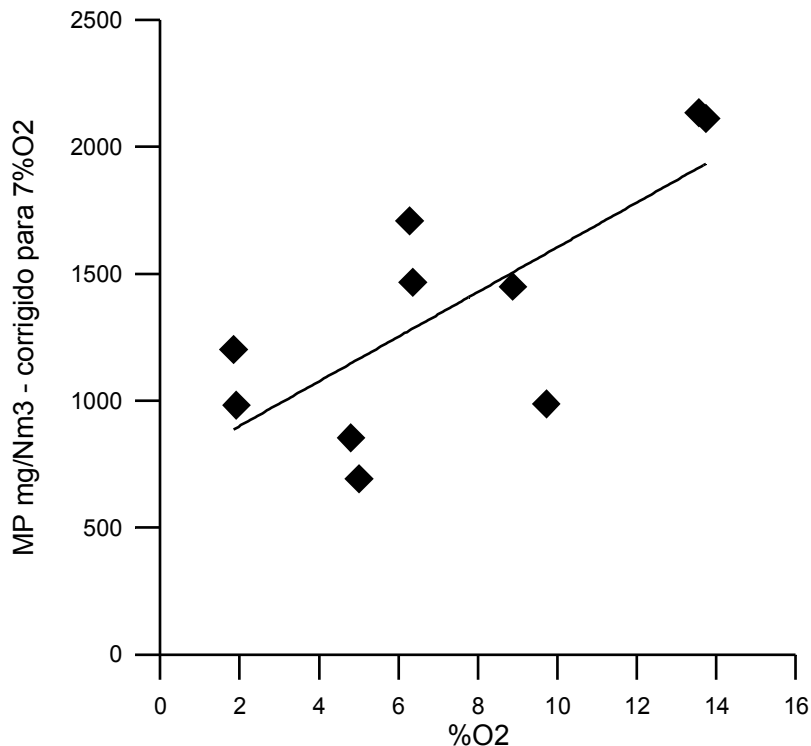


Figura 20 – Emissão de Material Particulado Grupo 2 – pulverização mecânica.

A Figura 20 mostra que as emissões de material particulado (MP) aumentaram quando a pulverização passou de com fluido auxiliar para mecânica. Além disso, a tendência dos resultados se inverteu, ou seja, operações com maior excesso de ar proporcionaram maior emissão de MP. Essa diferença pode estar associada com as diferenças entre os processos de pulverização. Na maneira como as caldeiras operam, o aumento no excesso de ar corresponde à redução na vazão de combustível, o que para o processo de injeção de combustível se traduz em redução na pressão de injeção deste, piorando a qualidade da pulverização. Assim, mesmo com o aumento da quantidade de oxigênio disponível, a redução da vazão de combustível deteriora o processo de pulverização e prejudica a mistura entre o combustível e o ar, criando regiões na chama com deficiência de oxidante e favoráveis à maior formação de fuligem.

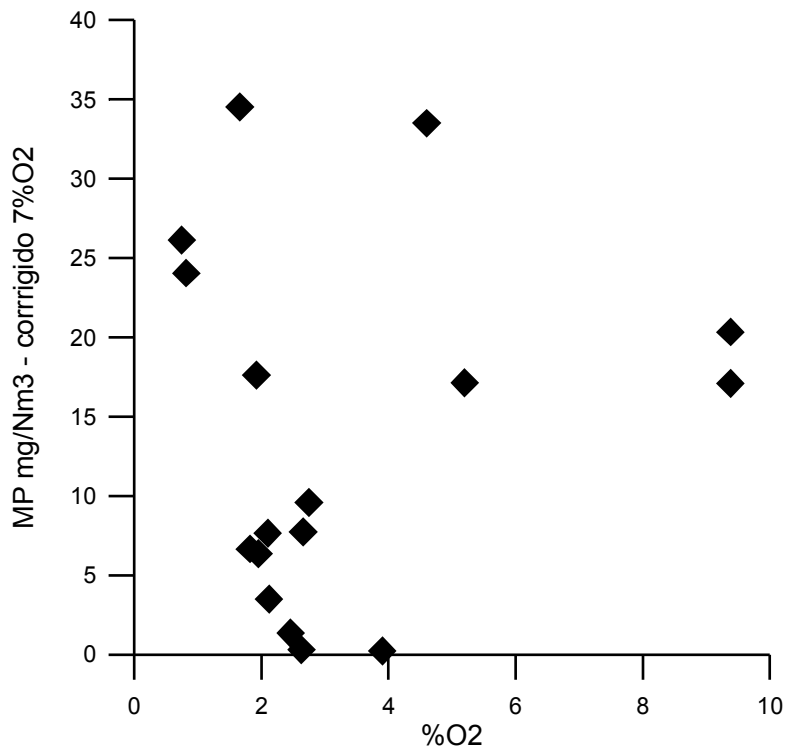


Figura 21 – Emissão de Material Particulado Grupo 3 – Gás Natural.

A Figura 21 mostra que a emissão de material particulado (MP) para o gás natural é muito inferior a do óleo combustível seja qual for a tecnologia de combustão empregada para este. Para o gás natural, a emissão não ultrapassou 40 mg/Nm^3 ($7\%O_2$), enquanto que para o óleo combustível com pulverização a vapor esteve entre 178 e 612 mg/Nm^3 ($7\%O_2$) e para a pulverização mecânica entre 693 e 2135 mg/Nm^3 ($7\%O_2$). A menor formação de fuligem para o gás natural está associada a dois fatores: 1) o gás mistura-se mais rapidamente com o ar, o que evita regiões com deficiência de oxidante; 2) as reações de combustão são mais rápidas para o gás natural, pois não envolvem a quebra de complexas cadeias das moléculas como no caso do óleo combustível, favorecendo a combustão na “competição pelo carbono” entre as reações de combustão e as reações de craqueamento do combustível que formam a fuligem.

A Figura 21 mostra que não houve um padrão para a emissão de MP com o aumento do excesso de ar. Provavelmente isto está associado ao fato das emissões serem muito baixas e alguma variação nessa faixa pode não ser facilmente observada pelo sistema adotado para avaliação do material particulado (MP).

4.2 – EMISSÕES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₂)

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os resultados para as emissões de SO₂ para os Grupos, 1,2 e 3 respectivamente.

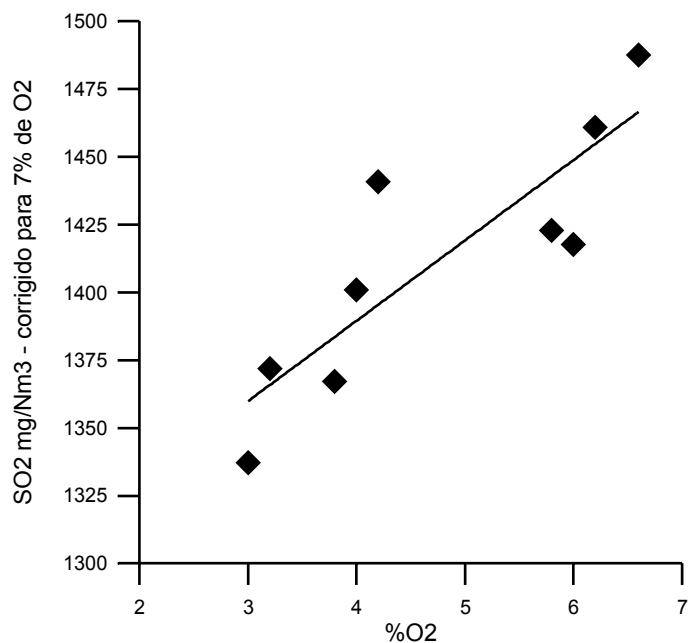


Figura 22 – Emissão de SO₂ Grupo 1 – pulverização utilizando vapor.

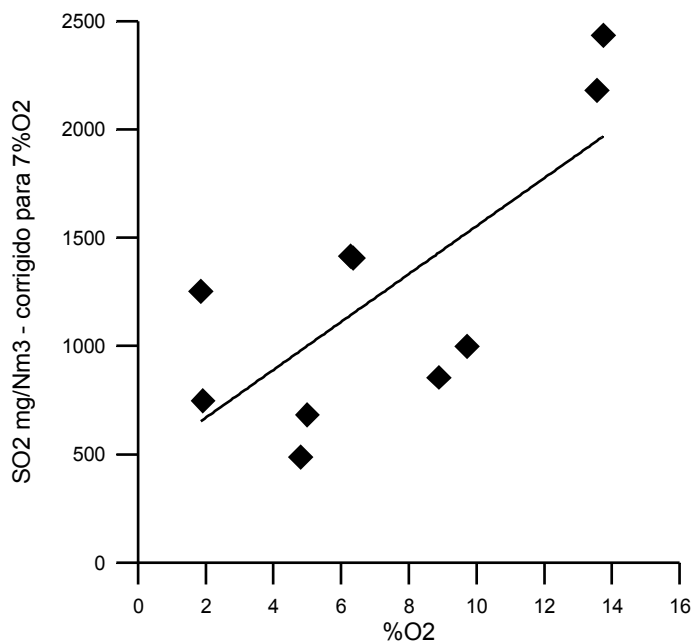


Figura 23 – Emissão de SO₂ Grupo 2 – pulverização mecânica.

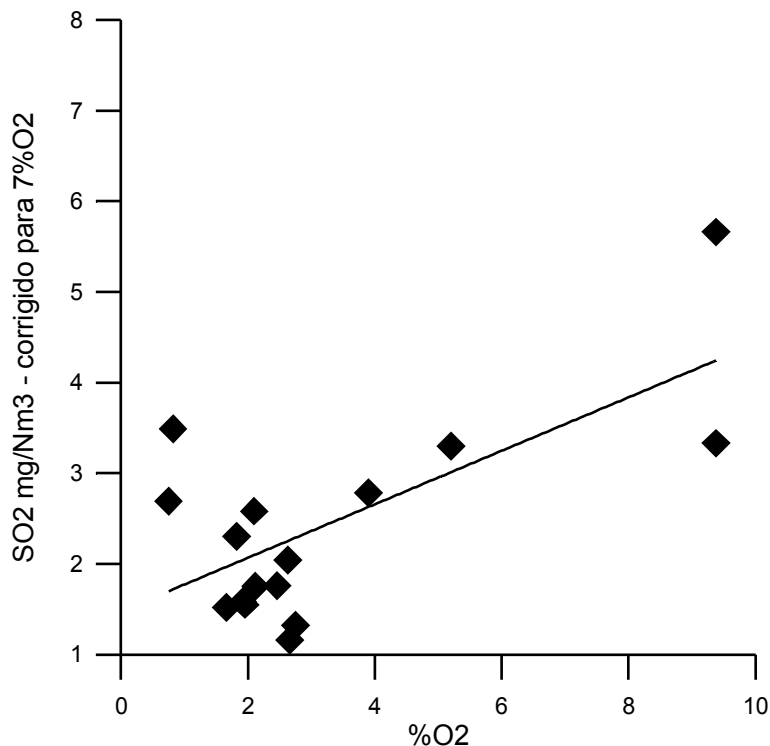


Figura 24– Emissão de SO₂ Grupo 3 – Gás Natural.

Basicamente dois fatores influenciam a emissão de SO₂ em um processo de combustão: a quantidade de enxofre presente no combustível e a disponibilidade de oxigênio para oxidação desse enxofre. Qualitativamente, pode-se observar que há uma tendência de aumento da emissão corrigida de SO₂ com o também aumento do excesso de ar. Basicamente, a maior presença de oxigênio na região de chama favorece o mecanismo de formação do SO₂, em especial a reação de terminação $SO+O \Rightarrow SO_2 + hv$.

As emissões de SO₂ para o óleo combustível foram diferentes conforme a técnica de pulverização do combustível. Ao contrário da emissão de MP, a pulverização utilizando fluido auxiliar foi mais favorável à formação de SO₂, o que pode ser explicado pelo fato desse tipo de pulverização normalmente ser mais eficiente, o que favorece a mistura entre os reagentes e a oxidação do enxofre presente no combustível.

Tal qual a emissão de particulados, para o gás natural as emissões de SO₂ foram extremamente inferiores às do óleo combustível, independente da técnica utilizada para pulverização desse. Esse fato, a despeito de como se desenvolve o

processo de combustão, está fortemente ligado à diferença da quantidade de enxofre presente em cada combustível. O óleo combustível 1A empregado está classificado como um óleo “ATE” – alto teor de enxofre, cerca de 5% de seu peso. O gás natural, em sua composição é livre de enxofre; no entanto, para que ele deixe de ser inodoro uma pequena quantidade deste é acrescentada; contudo, ao que mostra os resultados da Figura 24 a presença de SO₂ é praticamente desprezível em comparação ao óleo combustível, não ultrapassando 6 mg/Nm³ (7%O₂).

4.3 – EMISSÕES DE TRIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₃)

Parte do SO₂ formado pode ser convertido a SO₃ pela reação: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_3$; contudo, para que tal reação ocorra é necessário baixa temperatura na chaminé, o que produz uma expectativa de emissão pequena desse composto para maioria dos dispositivos de combustão. Praticamente para todas das situações analisadas nesse trabalho, a temperatura no ponto de coleta da chaminé foi entre 400 e 500 °C, o que é teoricamente suficiente para pouca presença de SO₃, o que se confirmou para todos os grupos analisados, conforme mostram as Figuras 25, 26 e 27.

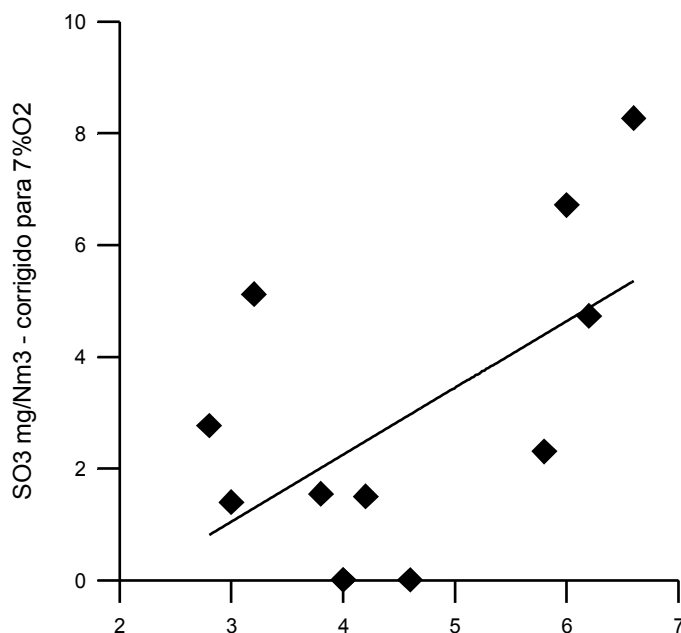
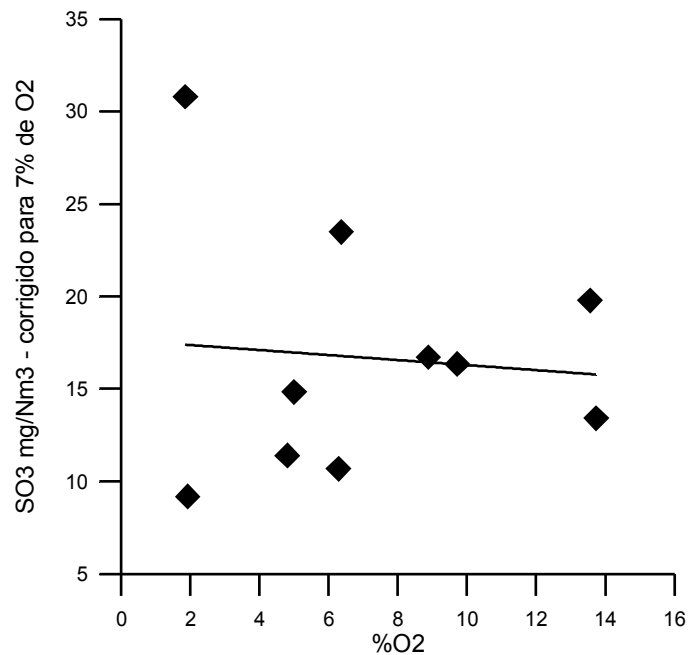
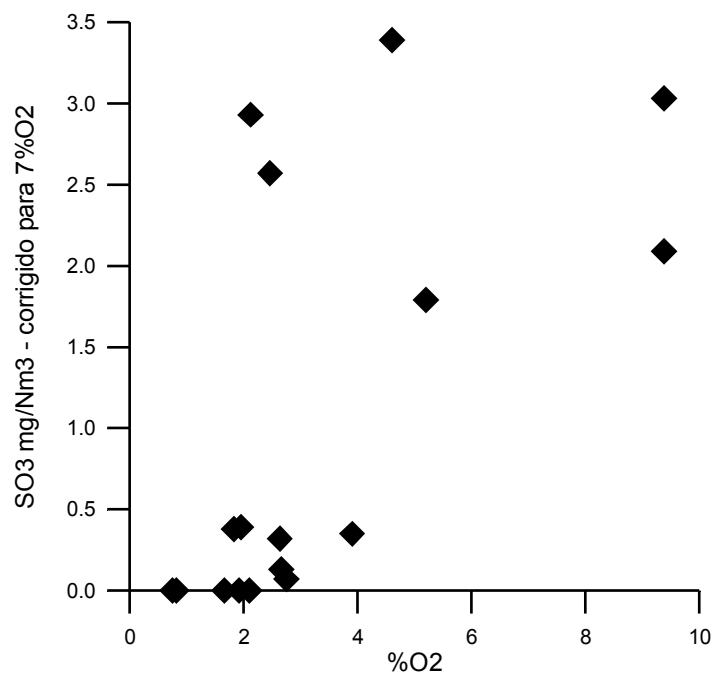


Figura 25 – Emissão de SO₃ Grupo 1 – pulverização utilizando vapor.

Figura 26 – Emissão de SO₃ Grupo 2 – pulverização mecânica.Figura 27 – Emissão de SO₃ Grupo 3 – Gás Natural.

4.4 – EMISSÕES DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

Imaginando que o processo de combustão dos hidrocarbonetos ocorra em duas fases, onde na primeira o carbono e hidrogênio do combustível são convertidos a CO e H₂; na segunda fase, esses compostos são oxidados em uma seqüência de reações exotérmicas que formam CO₂ e H₂O. Assim a presença de CO é inerente ao processo de combustão de combustíveis com carbono presente no combustível. O problema é quando essa segunda etapa não ocorre convenientemente e parte do CO permanece nos gases descarregados para atmosfera. Basicamente, os principais fatores que influenciam o total de CO nos produtos de combustão são: 1) operações com deficiência de ar (que não ocorreram para as situações analisadas); 2) deficiência do processo de mistura entre os reagentes (atomização inadequada, baixa velocidade de injeção do combustível gasoso, entre outros); 3) Baixo tempo de residência, ou seja, volume da câmara ser pequeno para a vazão de operação (também não é o caso das situações analisadas).

As Figuras 28 e 29 apresentam os resultados das emissões de CO (_{7%O₂}) para as caldeiras operando com óleo combustível com pulverização mecânica e para as caldeiras a gás natural, respectivamente.

Os resultados das emissões de CO para as caldeiras a óleo, Figura 28, mostram que operações com baixo excesso de ar (menos de 2% de O₂) pode levar a concentrações relativamente altas de CO. Retomando ao comentário feito no item 4.1, mais precisamente na ocasião das observações da Figura 20, referente à emissão de particulados para as caldeiras operando com óleo e pulverização mecânica; o aumento do excesso de ar, ou seja, da quantidade do O₂ nos produtos de combustão, indica redução na vazão de combustível, conseqüentemente, diminuição na pressão de injeção e piora na qualidade da atomização. Assim, há um aumento na formação de fuligem em decorrência da deficiência do processo de mistura entre os reagentes na região de chama mais próxima ao queimador. Contudo, o comportamento da emissão de CO foi diferente do que o da fuligem, ou seja, diminuiu com a redução da vazão de combustível. Uma possível explicação é que tanto o total de fuligem como o total de CO presente na chaminé representa o balanço entre o que se formou na região de chama e o que pode ser reduzido ao longo da câmara. No entanto, para que

essa redução ocorra é necessário que tanto o CO como a fuligem encontre um ambiente com disponibilidade de oxigênio e temperatura suficiente para que seus mecanismos reacionais de oxidação se desenvolvam; contudo, as exigências para redução da fuligem em disponibilidade de oxigênio e temperatura são mais críticas do que para o CO. Portanto, é bastante plausível que em caldeiras, onde os gases de combustão trocam calor para gerar vapor, que o CO seja reduzido com bem mais facilidade que a fuligem.

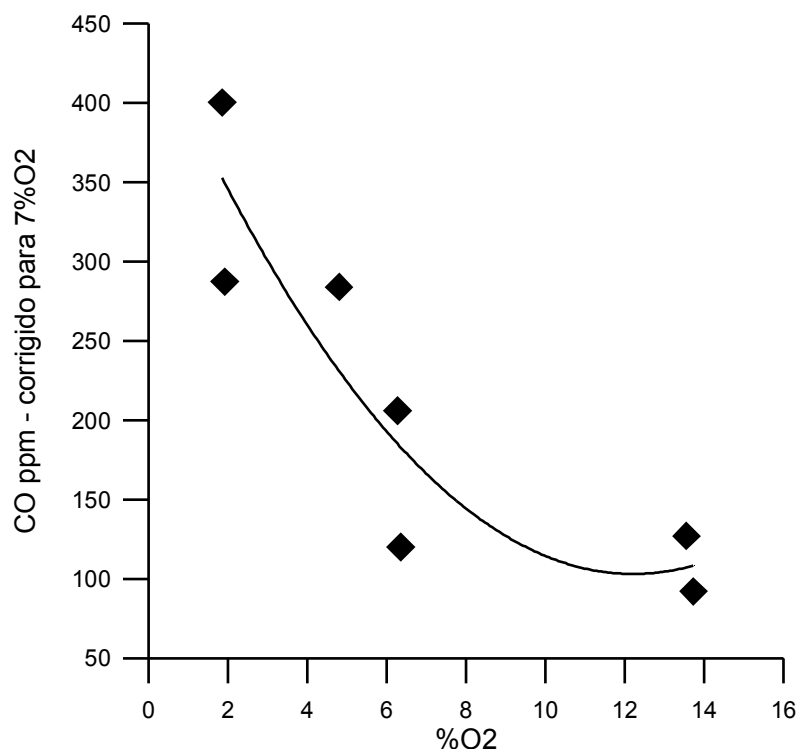


Figura 28 – Emissão de CO Grupo 2 – pulverização mecânica.

As emissões de CO para as caldeiras a gás natural, Figura 29, mostram que para acima de 2% de O₂ a presença de CO_(7%O₂) é inferior a 100 ppm, o que é um resultado melhor que para as caldeiras a óleo com pulverização mecânica. Contudo, nota-se que para operações com baixíssimo excesso de ar, menos de 1% de O₂, a presença de CO aumenta muito, atingindo cerca de 700 ppm, mais do que qualquer condição de emissão das caldeiras a óleo. Isso indica uma certa deficiência do queimador para altas vazões. Como as dimensões da lança do queimador são fixas, quando se aumenta a vazão de combustível, a velocidade de injeção desse também

aumenta, podendo dificultar a mistura do combustível com o ar primário nas proximidades do queimador. Contudo, isso é apenas uma hipótese não comprovada.

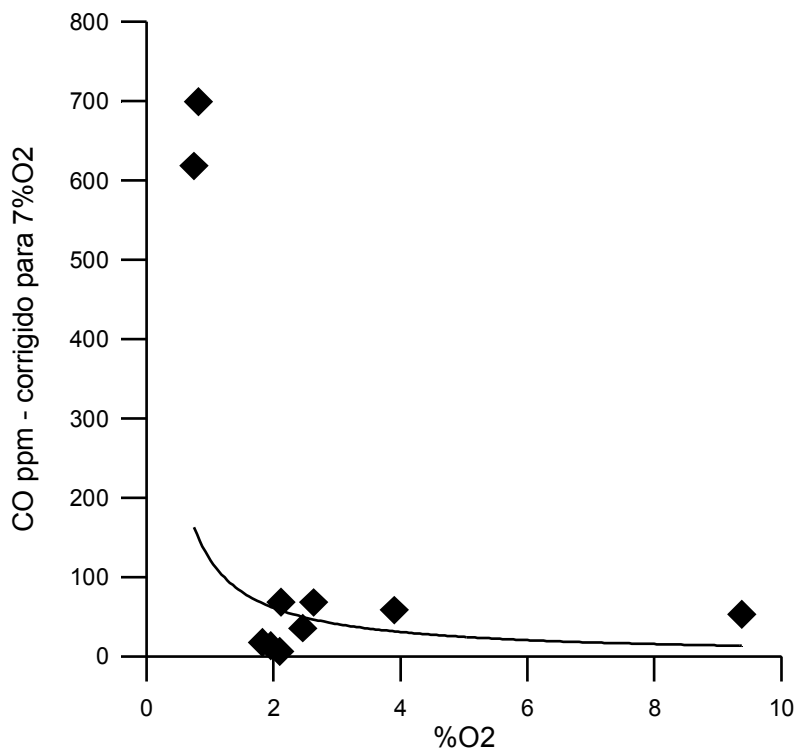


Figura 29 – Emissão de CO Grupo 3 – Gás Natural.

4.5 - EMISSÕES DE OXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)

As Figuras 30 e 31 apresentam as emissões do NO_x para os grupos 2 e 3, respectivamente. Nota-se que há comportamentos distintos para as caldeiras a óleo com pulverização mecânica e as caldeiras a gás natural. Para o óleo há aumento da emissão de NO_{x(7%O₂)} quando a vazão de combustível diminui e a combustão torna-se mais pobre; para o gás natural é justamente o contrário.

É importante informar que dos laudos obtidos e pesquisados, poucos apresentaram medidas para NO_x, e ainda assim, estas não foram feitas com o mesmos critérios que para os outros poluentes citados nos itens anteriores, ou seja, seguindo o padrão estabelecido em normas Cetesb. Desta forma, não prosseguiu-se com uma análise mais profunda sobre os resultados obtidos do NO_x. No entanto, e

ainda sim, verifica-se que sempre as emissões NO_x foram mais elevadas para a queima de óleo do que de para queima de gás natural.

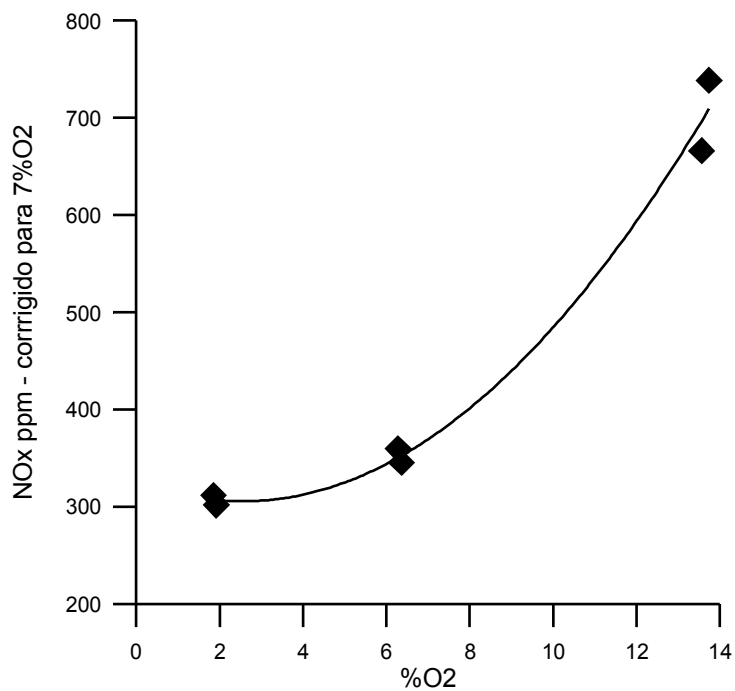


Figura 30 – Emissão de NO_x Grupo 2 – pulverização mecânica.

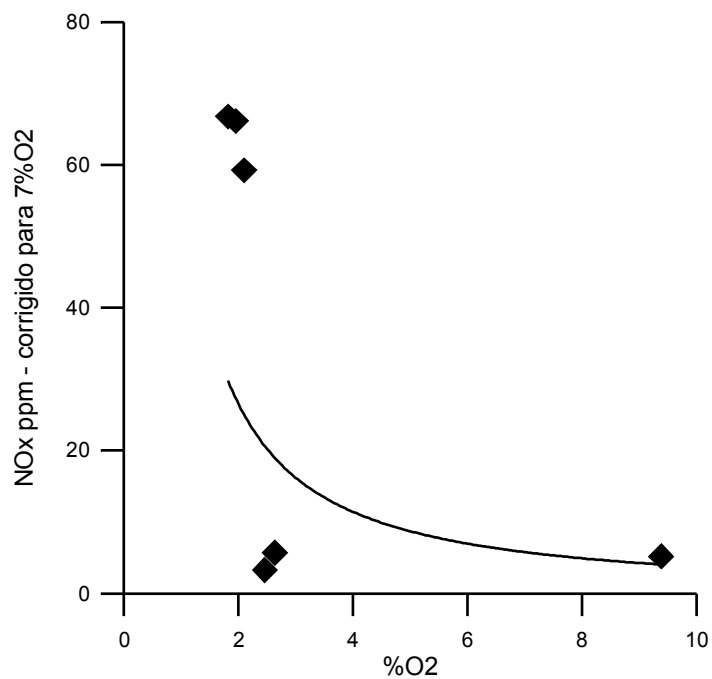


Figura 31 – Emissão de NO_x Grupo 3 – gás natural.

5 – CONCLUSÕES E COMENTARIOS

Dentro do contexto de que o gás natural é um combustível que possibilita operações de combustão com menor emissão de poluentes e dada a sua contínua expansão na matriz energética nacional, o presente trabalho direcionou-se para um estudo de caso sobre a troca do óleo combustível para gás natural no processo de geração de vapor de uma importante indústria situada na região industrial da cidade de São José dos Campos – SP.

De uma forma geral, a conclusão final do trabalho é algo que já se sabia de antemão, ou seja, que o gás natural emite menos poluente que o óleo pesado. Contudo, essa informação é sempre apresentada de uma forma qualitativa, sem entrar em detalhes sobre as condições operacionais do processo, ou são resultados de experimentos controlados que não cobrem exatamente o contexto de uma operação industrial. Desta forma, o presente trabalho propiciou esse confronto entre a quantificação da emissão de poluentes com as condições de operação e com os equipamentos utilizados para produção de vapor.

Durante a realização desse trabalho só foi possível acompanhar uma das análises, realizada no final do ano de 2004, o que foi fundamental para descrição da metodologia de amostragem apresentada no Capítulo 3. As demais informações foram obtidas baseadas em laudos emitidos entre 1993 e 2004; portanto, analisando um histórico de onze anos de emissões do processo de geração de vapor dessa empresa.

Apesar dos resultados serem baseados em laudos, o presente trabalho teve a preocupação de informar ao leitor como é o procedimento para uma amostragem de chaminé baseado nas normas vigentes, conforme Capítulo 3.

Quanto aos resultados apresentados, algumas observações podem ser feitas:

- 1) Independentemente das emissões de material particulado e SO_2 serem extremamente dependentes do processo de atomização do óleo combustível, as emissões desses poluentes é muito inferior para o gás natural.
- 2) Apesar da emissão relativamente alta de SO_2 para o óleo combustível, a presença de SO_3 na chaminé foi muito baixa, em razão da temperatura ainda ser suficiente elevada para pouca formação desse poluente.
- 3) As emissões de CO para gás natural indicaram que o queimador utilizado nas caldeiras a gás natural são deficientes para operações com vazões mais alta de combustível e baixo excesso de ar, menos de 2% de O_2 , chegando a apresentar maior emissão de $\text{CO}_{(7\%\text{O}_2)}$ do que as caldeiras a óleo com pulverização mecânica.
- 4) O pequeno número de amostra e a não obediência aos critérios da norma não permitiram uma análise mais profunda para sobre as emissões de NO_x ; contudo, os resultados expostos indicam uma menor emissão desse poluente para as caldeiras a gás natural.

É importante salientar que mesmo quando o Setor de Utilidades da empresa operava com óleo pesado como combustível, a Cetesb sempre aprovou os laudos apresentados e que foram o principal substrato do presente trabalho. Apesar disso, fica bem claro no presente trabalho que o ganho ambiental com a troca de combustível é muito grande. Contudo, é importante notar que a questão preço ainda é fundamental, se não a principal, referência para tomada de decisão do setor industrial para escolha do combustível. Assim sendo, é extremamente importante que o governo mantenha uma política de preço para o gás que realmente seja atrativa para o setor produtivo.

Evidentemente que os resultados e os comentários aqui apresentados são específicos para uma dada operação com equipamentos particulares; no entanto, boa parte do que foi visto serve de base para análises e estudos em outras unidades de geração de vapor, ou até mesmo para outros processos industriais.

Finalmente, espera-se que esse estudo seja uma fonte inspiradora para outros trabalhos sobre esse tema e que outras empresas também abram suas portas para análises como esta, ou até mesmo para desenvolvimentos de experimentos em campo sem prejuízo de suas operações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARES, Jr. et al. **Emissões Atmosféricas**. Brasília, Senai, 2002.

BAILIE, R.C. **Energy Conversion Engineering**. Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

BERNARDO, A., FAVORETO, C.O.R., Resolução nº8 de dezembro de 1990. **Coletânea de legislação ambiental básica federal**. s.d./ Rio de Janeiro, ED. LUMEN JURIS, 2001.

CARVALHO, J.A.JR.; LACAVA, P.T. **Emissões em processos de combustão**. 1.ed. São Paulo, ED.UNESP, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Legislação Estadual-Controle de Poluição Ambiental Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, s.d./Impresso/série documentos, 1995.

COMPANHIA DE GÁS DE SÃO PAULO. **Gás natural – informativo ao consumidor**. São Paulo, COMGAS NATURAL, s.d./Impresso/.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Amostragem, em dutos e Chaminés**. São Paulo, CETESB, s.d./Impresso/, 1995.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias determinação de material particulado – normas técnicas.**São Paulo,CETESB, s.d./Impresso/,1995.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias determinação de dióxido enxofre – normas técnicas.**São Paulo, CETESB, s.d./Impresso/, 1992.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias determinação da velocidade e vazão dos gases – normas técnicas.**São Paulo, CETESB, s.d./Impresso/,1992.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias determinação da umidade dos efluentes – normas técnicas.**São Paulo, CETESB, s.d./Impresso/,1993.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso.**São Paulo, CETESB, s.d./Impresso/,1992.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias determinação dos pontos de amostragem – normas técnicas.**São Paulo,CETESB, s.d./Impresso/,1990.

EPA – Environmental Protection Agency.**Emission Factors** : External Combustion Sources,1996.

GOLVEIA, N. et al. Resgate histórico de um dos mais importantes episódios de poluição de ar do mundo moderno, e implicações para as cidades brasileiras. /Apresentado ao Simpósio Poluição de Ar e Saúde: “50 anos depois de Londres”, São Paulo, 2002/

HILSDORF, W.J.et al.**Química tecnológica**.São Paulo,Pioneira Thomson Laerning, 2004.

KENNEDY,I. R. **Acid Soil and Acid Rain**. England : Research Studies Press Ltd.,1986.

LAGE, R.M.; LAGEMANN, V. Combustão industrial, óleo e gás combustíveis. /Apresentado ao Curso de combustão industrial, São Paulo, 2003. **Programas e resumos**, Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP , 2003.

LOPES,S.L.**Formação de poluentes em combustão de vapores amoniacaís**.Vitória, 1995.Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo.

PETROBRAS. **Gás natural – energia do século XXI**. Rio de Janeiro,BR, s.d./Impresso/,2004.

PHILLIPS, J.B.et al. Particulate Matter: Predicting Its Emission Rates. **Pollution Engineering Online**,July 1998. Disponível em :<www.pollutionengineering.com>. Acessado em 20.10.2004.

MOUTINHO, E. S. Como petróleo e o gás podem mudar uma região. In., SEMINÁRIO GÁS NA ECONOMIA, Guarujá, 2004. **Programas e resumos**. Guarujá, base de negócios para a economia regional, 2004.

O'NEILL,P. *Environmental Chemistry*. London: Chapman&Hall,1995.

SÃO PAULO. Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976.Dispões sobre a prevenção e controle de poluição do meio ambiente.Legislação Estadual-série documentos-Cetesb(1995).

SILVA,L.C. **Níveis de chumbo(Pb) e zinco (Zn) em solo e gramíneas como indicadores de poluição de áreas marginais de uma rodovia de grande tráfego.** Taubaté, 2004. 54p. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em ciências ambientais – Universidade de Taubaté.

TIME MAGAZINE ,8 nov. 1982.

VLASSOV,D.**Combustíveis, combustão e câmaras de Combustão.**20. ed.Curitiba,ED.UFPR, 2001.

WOOD, S. C. , **NOx Control.**Chemical Engineering Progress, v.90,n.1,p.31-8,1994.