



Análise da Dispersão de Ozônio em torno de Refinarias: um Estudo de Caso

**Ana Beatriz Fonseca Bezerra
Debora Andrade Costa**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Prof. Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

Fevereiro/2012

Bezerra, Ana Beatriz Fonseca e Costa, Debora Andrade

Análise da Dispersão do Ozônio em torno de Refinarias: um Estudo de Caso/ Ana Beatriz Fonseca Bezerra, Debora Andrade Costa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xi, 62 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Heloisa Lajas Sanches, Claudinei de Souza Guimarães.

1. Dispersão de Gases. 2. Segurança de Processos. 3. Ozônio Troposférico. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.; Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

“Uma mente que se abre para uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por iluminar meu caminho durante esta longa jornada de faculdade, seguido de minha família, que me ajudou a tornar o sonho de ser engenheira química uma realidade. A minha mãe Adaildes por ser aquela que mais acreditava em mim, mesmo quando nem eu mesma sabia que era capaz, pelo amor incondicional, pela amizade. Ao meu pai Vicente pelo apoio, dedicação e por estar sempre presente, até mesmo quando tinha que ir ao Fundão às 21h da noite para me buscar.

Um agradecimento também especial e não menos importante a minha querida irmã Mariana, pelo companheirismo, momentos de descontração e por ter me deixado mais orgulhosa ainda nos últimos anos quando decidiu por seguir meus passos.

Não poderia deixar de citar minha avó Esmeraldina que rezava todas as noites e me ligava a cada prova realizada, preocupada em saber meu desempenho. Aos meus tios Antonio Carlos e Jorge e todos os familiares e amigos que acreditaram em mim e sei que continuarão torcendo durante esta nova etapa de minha vida que agora se inicia.

Agradecimento especial à minha eterna dupla na faculdade e amiga Debora Andrade, pela dedicação, horas de estudo e por me incentivar e apoiar a cada prova, trabalho a se apresentar e como não poderia ser diferente, estar ao meu lado novamente na realização do último trabalho da graduação.

As amigas Andressa e Thais, que juntamente com a Debora mantinham meu ânimo durante as noites de estudo lá em casa. A amiga Alessandra pelas caronas de volta para a Tijuca, com longas conversas e risadas juntamente com a Kenia e Ive durante os engarrafamentos. A querida amiga Naty pela paciência em tirar minhas dúvidas por telefone e a todos os outros amigos da EQ que tornaram estes cinco anos muito mais divertidos e inesquecíveis.

Ao meu amigo desde os tempos do colégio, aquele com que posso contar em todos os momentos de minha vida, sejam eles fáceis ou difíceis, o meu querido Rodolfo.

A minha orientadora Heloisa pela orientação extremamente dedicada, pelo exemplo e todo aprendizado. Ao meu co-orientador Claudinei pelo conhecimento repassado, pela ajuda na obtenção de dados para elaboração deste trabalho e por estar sempre pronto a nos atender.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois Ele foi o provedor de todas as minhas necessidades. Colocou no meu caminho familiares e amigos que me apoiaram nesta jornada. Em seguida, a minha mãe que renunciou sua juventude para cuidar de duas meninas bem levadas permitindo-me chegar onde estou.

Aos meus avós, pelo zelo e carinho. A minha irmã Anitha, pela sua crença em mim, por ouvir minhas inseguranças, pela sua preocupação e pelos seus conselhos/broncas.

Ao Wancleber, pelas incansáveis demonstrações de amor, companheirismo, amizade e paciência.

As minhas amigas Thays (a insuportável), Andressa e Bia, pelos momentos de diversão, fofocas, confidências, tristeza e conquistas. Ao Só Kana, que permitiu que tivéssemos alguns momentos de descontração ao longo da faculdade. Não esquecendo os meus amigos da Escola de Química: a Lud (irmã), Naty, Lari, Kenia, Ana Carol e Vinny.

A minha orientadora e amiga Heloisa, pelas conversas e conselhos que ultrapassaram sua obrigação como professora; por se tornar em minha vida um exemplo e referência.

Ao meu co-orientador Claudinei pela prontidão e suporte fornecido durante esta etapa das nossas vidas.

Finalmente, ao meu lindinho Nick, que desempenha fielmente o papel de um cão: o melhor amigo do homem.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ANÁLISE DA DISPERSÃO DE OZÔNIO EM TORNO DE REFINARIAS: UM ESTUDO DE CASO

Ana Beatriz Fonseca Bezerra

Debora Andrade Costa

Fevereiro, 2012

Orientadores: Prof^a. Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Prof. Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

O problema da poluição causada por oxidantes fotoquímicos é mundial e se manifesta de forma mais intensa nas grandes cidades e seus arredores a partir de reações entre os óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), na presença de luz solar. O produto mais abundante da classe dos oxidantes fotoquímicos é normalmente o ozônio, por isso mesmo utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera.

O ozônio é um poluente secundário e um forte oxidante que dependendo de sua concentração na atmosfera, pode causar danos à saúde humana, aos ecossistemas e aos materiais. No Brasil, a concentração máxima média horária permitida na atmosfera é de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de acordo com o estabelecido na Resolução CONAMA 03/1990. Entretanto, as concentrações de ozônio medidas pelo Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA) em locais próximos à Refinaria Duque de Caixas (REDUC) frequentemente ultrapassam este valor máximo.

Calcularam-se, no presente trabalho, as concentrações de ozônio na REDUC, com o programa OZIPR. Um modelo de dispersão com uma fonte bidimensional foi utilizado para avaliar a dispersão do ozônio em direção a áreas residenciais próximas à REDUC. Para as concentrações simuladas para a REDUC mostrou-se que a refinaria contribui para o aumento dos níveis do gás nas comunidades vizinhas, sendo este valor calculado apenas com base nas unidades de processo da refinaria. As altas concentrações de ozônio encontradas na região de Duque de Caxias também são provenientes das demais indústrias locais, bem como de fontes móveis como os veículos automotivos, de grande incidência nas vias de acesso locais.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

ANALYSIS OF THE OZONE DISPERSION AROUND REFINERIES: A CASE STUDY

Ana Beatriz Fonseca Bezerra

Debora Andrade Costa

February, 2012

Supervisors: Prof^a. HeloisaLajasSanches, D.Sc.
Prof. Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

Pollution problems caused by photochemical oxidants happen worldwide, mainly in big cities and their neighborhoods. These pollutants are formed through reactions between nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs), in the presence of sunlight. As the most abundant product of photochemical oxidants is ozone, it is used as a standard for the detection of the photochemical oxidants in the troposphere.

Ozone is a secondary pollutant and a strong oxidant. If its concentration in the troposphere is high, it can damage human health, ecosystems and materials. In Brazil, the maximum ground-level ozone average concentration is 160 µg/m³, according to a resolution approved by the Environmental National Council (CONAMA) in 1990. However, ozone concentrations measured by the Rio de Janeiro State Institute of the Environment (INEA) near the Duque de Caxias Refinery (REDUC) frequently surpass the maximum value.

In the present work, ozone concentrations at REDUC were calculated with the software OZIPR. A dispersion model with an area source was used to evaluate the dispersion of ozone towards residential areas near the refinery.

It was shown that the refinery contributes to increase the levels of ozone in such areas, even with low estimates of the release of VOCs in the refinery. Results point to the conclusion that the high concentrations of ozone found in the region of Duque de Caxias are also a consequence of releases from other local plants, as well as from automotive vehicles, which have a large impact on the pollution in local roads.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVO	2
2 POLUENTES ATMOSFÉRICOS.....	3
2.1 CONCEITOS.....	3
2.2 ACIDENTES FAMOSOS	4
2.3 DISPERSÃO DE GASES.....	6
3 O GÁS OZÔNIO	11
3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS.....	11
3.2 TOXICOLOGIA DO OZÔNIO	12
3.3 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS PELO OZÔNIO.....	14
3.4 LEGISLAÇÃO PARA CONTROLE DE OZÔNIO.....	14
3.5 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO	15
4 ESTUDO DE CASO: EMISSÕES DE OZÔNIO NA REDUC	17
4.1 REFINO DO PETRÓLEO	17
4.2 A REDUC	19
4.3 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	22
5 METODOLOGIA.....	26
5.1 OZIPR.....	26
5.1.1 <i>CARACTERÍSTICAS GERAIS</i>	26
5.1.2 <i>MODELO QUÍMICO SAPRC</i>	28
5.1.3 <i>DESCRIÇÃO DO CENÁRIO</i>	30
5.1.3.1 <i>ESPECIFICAÇÃO DOS COV_s</i>	30
5.1.3.2 <i>CONCENTRAÇÕES INICIAIS TOTAIS</i>	32
5.1.3.3 <i>DADOS METEOROLÓGICOS</i>	32
5.1.3.4 <i>EMISSÕES PRIMÁRIAS HORÁRIAS: DETERMINAÇÃO DO CASO</i> <i>BASE</i> 36	
5.2 <i>DISPERSÃO DO OZÔNIO</i>	38
5.2.1 <i>MODELO DE ÁREA COM REAÇÃO QUÍMICA</i>	39
5.2.2 <i>CONSIDERAÇÕES</i>	41
5.2.2.1 <i>CONDIÇÕES DE CONTORNO</i>	41
5.2.2.2 <i>ALTURA DA FONTE</i>	41
5.2.2.3 <i>ESTABILIDADE TÉRMICA E VELOCIDADE DO VENTO</i>	42
5.2.2.4 <i>VAZÃO DE OZÔNIO</i>	42
5.2.2.5 <i>TERMO DE DECAIMENTO</i>	43
5.2.2.6 <i>DISTÂNCIAS ADOTADAS</i>	43
6 RESULTADOS	45
6.1 <i>RESULTADOS DO CASO BASE</i>	45
6.2 <i>GRÁFICO DA ISOPLETA DO OZÔNIO</i>	47
6.3 <i>RESULTADOS OBTIDOS APÓS VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS</i> <i>METEOROLÓGICOS</i>	48

6.4	RESULTADOS DA DISPERSÃO DE OZÔNIO	50
7	CONCLUSÕES.....	54
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
	APÊNDICE 1	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Crianças em comunidades próximas a REDUC	1
Figura 2: Principais poluentes atmosféricos e suas fontes de emissão (INEA, 2009).....	4
Figura 3: Cremações em massa foram realizadas nas comunidades mais afetadas pelo acidente. Foto disponível em http://www.greenpeace.org/international/en/multimedia/slideshows/bhopal-the-world-s-worst-ind/	5
Figura 4: Componentes necessários para a criação de um modelo matemático de qualidade do ar (CAMMAROTA, 2010)	7
Figura 5: Distribuição Estatística de Gauss (CAMMAROTA, 2010).....	8
Figura 6: Concentração de Ozônio e Perfil de Temperatura na atmosfera terrestre (BAIRD, 1998).....	12
Figura 7: Planta danificada pelo ozônio (esquerda) e planta normal (direita) (FREUDENRICH, 2011).....	13
Figura 8: Ciclo Fotolítico do NO ₂ (GUIMARÃES, 2011).....	16
Figura 9: Esquema geral de uma refinaria (Apostila Petrobras)	18
Figura 10: Localização das Refinarias Brasileiras (ANP, 2010). Elaboração Própria	20
Figura 11: Localização Geográfica da REDUC (GOOGLE, 2011)	21
Figura 12: Produção de Derivados de Petróleo na REDUC (ANP, 2010)	22
Figura 13: Concentração Máxima de ozônio a que se pode ser exposto por 1h (INEA, 2009).....	24
Figura 14: Representação esquemática do Modelo de Trajetórias (GUIMARÃES, 2009).....	27
Figura 15: Temperaturas médias e máximas para a RMRJ (Normais Climatológicas 1961-1990, INMET)	33
Figura 16: Precipitação acumulada mensal na estação de Duque de Caxias (INEA, 2009)	34
Figura 17: Rosa dos ventos na REDUC e áreas atingidas pelos poluentes atmosféricos (SODRÉ e FRAIFELD, 2010). Elaboração própria.	35
Figura 18: Distância entre a REDUC e a Estação de Monitoramento do INEA	37
Figura 19: Representação esquemática do modelo de dispersão por área (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009)	39
Figura 20: Comunidades estudadas para o cálculo da concentração de ozônio emitida pela REDUC.....	44
Figura 21: Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no mês de janeiro de 2009, na estação do INEA próximo a REDUC.....	45
Figura 22: Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO _x no mês de janeiro de 2009, na estação do INEA próximo a REDUC.....	46
Figura 23: Comparação dos valores simulados para a concentração de ozônio para o caso base com os valores médios experimentais obtidos, no mês de janeiro de 2009, na Estação do INEA próximo a REDUC.....	46
Figura 24: – Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações máximas de COVs e NO _x , para o caso base da REDUC, ajustado para janeiro de 2009. A região com um círculo situa a condição próxima da REDUC e a região com um retângulo na refinaria.....	48
Figura 25: Efeito da temperatura na formação dos poluentes secundários.	49
Figura 26: Efeito da umidade do ar na formação dos poluentes secundários.....	49
Figura 27: Efeito do fluxo solar na formação dos poluentes secundários.	50
Figura 28: Variação do tempo de meia vida para o Parque São Bento e Jardim Primavera.	52
Figura 29: Variação do tempo de meia vida para Saracuruna e Cidade dos Meninos.	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Acidentes em refinarias com mais de 20 mortes entre 1920-1990 (MARIANO, 2001).....	6
Tabela 2: Estabilidade Atmosférica (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009).....	9
Tabela 3: Comparativo dos níveis padrões de concentração de ozônio (INEA, 2011)	15
Tabela 4: Índice de qualidade do ar (INEA, 2009).....	15
Tabela 5: Processos de Refino (EPA, 1995).....	18
Tabela 6: Principais fontes poluentes nas refinarias (EPA, 2006)	23
Tabela 7: Metas para redução das emissões de poluentes atmosféricos (CAMÂRA MUNICIPAL DO RIO DE JANEIRO, 2011)	25
Tabela 8: Grupo de COVs e espécies explícitas no modelo SAPRC	29
Tabela 9: Perfil de distribuição de COVs na refinaria (EPA, 2006)	31
Tabela 10: Agrupamento de COVs emitidos em uma refinaria	31
Tabela 11: Emissões dos compostos, em mg/s (ASSECAMPE, 2009)	32
Tabela 12: Relações de emissão (em massa) para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (GUIMARÃES, 2009).....	32
Tabela 13: Dados meteorológicos e concentrações médias horárias para o mês de Janeiro de 2009	36
Tabela 14: Valores estimados para a altura da camada de mistura para o mês de Janeiro de 2009 (NOAA, 2009)	38
Tabela 15: Constantes utilizadas para o cálculo dos coeficientes de dispersão (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009)	40
Tabela 16: Fatores de emissão para uma refinaria (EPA, 1995)	43
Tabela 17: Distâncias da REDUC as comunidades vizinhas	44
Tabela 18: Concentrações de ozônio encontradas após a dispersão do mesmo.	51
Tabela 19: Tempo de meia-vida do ozônio em relação a temperatura (MKS, 2004).....	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O aumento da poluição atmosférica, com conseqüente degradação da qualidade do ar, tem se tornado ao longo dos anos um problema ambiental dos mais significativos, tanto nos países industrializados como naqueles em desenvolvimento (INEA, 2009).

Dentre estes poluentes destaca-se o ozônio, cujos danos à saúde humana e ao meio ambiente vêm recebendo cada vez mais a atenção da mídia e da comunidade científica. A região de estudo do presente trabalho, a Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), é apontada como fonte emissora de poluentes primários, que contribuem para geração do ozônio. Os impactos negativos à saúde causados pela exposição a esse gás estão relacionados à redução e comprometimento funcional dos pulmões, inflamação das vias respiratórias, agravamento de asma e crises de bronquite (SODRÉ E FRAIFELD, 2010). Na Figura 1 é possível constatar a presença de crianças que vivem em comunidades próximas a REDUC.



Figura 1: Crianças em comunidades próximas a REDUC

Segundo reportagem do Globo Digital (2009), o gás ozônio é hoje o que mais preocupa nas estações de monitoramento de Caxias, visto que desde 2004 o poluente viola o padrão tolerado pelo homem, em média, 150 vezes por ano. Outro dado preocupante indica

que as estações de monitoramento, onde se detectou o alto índice de ozônio, situam-se em colégios e no hospital da região, denunciando ainda mais a gravidade do problema.

Dentre as ações que comprovam a preocupação global e visam à redução das emissões de ozônio, está a lei promulgada pelo presidente Barack Obama em 2011, nos EUA, tendo como principal objetivo a diminuição da contribuição do ozônio para formação do *smog* fotoquímico (BBC NEWS, 2011).

Os modelos de previsão numérica de cenários de qualidade do ar têm sido usados para estudar os processos de formação/consumo de ozônio e outros poluentes, sendo um instrumento capaz de auxiliar a tomada de decisões e formular estratégias para a redução dos mesmos em grandes centros urbanos ou em pólos industriais, haja vista o grande número de variáveis envolvidas.

Visando minimizar o impacto causado pelas emissões de ozônio na REDUC, estuda-se neste trabalho a redução das emissões de gases como NO_x e dos compostos orgânicos voláteis (COVs), como umas das soluções viáveis. O que se espera obter é a concentração de ozônio que chega às comunidades próximas à REDUC, fazendo um estudo de dispersão. Com os resultados deste trabalho, espera-se contribuir para a mitigação de impactos ambientais e na melhora da saúde da população que vive ao redor da refinaria. Os cálculos e programas utilizados no presente trabalho podem ser estendidos a qualquer refinaria, inclusive servindo de base para projeção da ampliação dos parques de refino, conforme previsto pelo Plano Decenal de Energia, desenvolvido pelo Ministério de Minas e Energia (PDE, 2011).

1.2OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um estudo de dispersão atmosférica, utilizando o modelo de trajetórias OZIPR (*KineticModeland Ozone Package for Research*) para estimar as concentrações de ozônio resultantes das emissões ocorridas na REDUC. Os valores encontrados podem ser relacionados, através do modelo de dispersão atmosférica, às concentrações do mesmo no ar. A partir disto, foi possível avaliar qual o alcance deste gás enquanto disperso na atmosfera e assim efetuar previsões de impactos ambientais e determinar pontos críticos de poluição.

2 POLUENTES ATMOSFÉRICOS

2.1 CONCEITOS

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, 03 de 28 de junho de 1990, define como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem estar público; danoso aos materiais, à fauna e à flora; prejudicial à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (INEA, 2009).

Os poluentes podem ser classificados de acordo com sua origem (primários ou secundários) ou quanto ao seu estado (gasosos ou partículas). Os primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão e os secundários são formados na atmosfera como produto de uma reação. Os poluentes gasosos comportam-se como o ar e uma vez difundidos não tendem a se depositar; já as partículas são caracterizadas como névoas de compostos inorgânicos e orgânicos sólidos, com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 100 μ m e que permanecem em suspensão por um determinado período (INEA, 2009).

Na Figura 2, encontra-se um resumo das principais substâncias consideradas poluentes do ar e suas respectivas fontes de emissão. As fontes podem ser estacionárias, provenientes principalmente de atividades industriais; fontes móveis, compostas pelos meios de transporte terrestre, marítimo e aéreo e fontes naturais, onde ocorrem processos naturais de emissão a partir de vulcões, do mar, de poeira cósmica e do arraste eólico.

Fontes		Poluentes
Fontes Estacionárias	Combustão	Material particulado, dióxido de enxofre e trióxido de enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.
	Processo Industrial	Material particulado (fumos, poeiras, névoas), gases – SO ₂ , SO ₃ , HCl, hidrocarbonetos, mercaptanas, HF, H ₂ S, NO _x .
	Queima de Resíduo Sólido	Material particulado, Gases - SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x
	Outros	Hidrocarbonetos, material particulado.
Fontes Móveis	Veículos Gasolina/Diesel Álcool, Aviões, Motocicletas, Barcos, Locomotivas, Etc.	Material particulado, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, aldeídos, dióxido de enxofre, ácido orgânicos.
Fontes Naturais		Material particulado – poeiras Gases - SO ₂ , H ₂ S, CO, NO, NO ₂ , hidrocarbonetos.
Reações Químicas na Atmosfera Ex: hidrocarbonetos + óxidos de nitrogênio (luz solar)		Poluentes secundários – O ₃ , aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, aerossol fotoquímicos, etc.

Figura 2: Principais poluentes atmosféricos e suas fontes de emissão (INEA, 2009)

2.2 ACIDENTES FAMOSOS

O estudo de casos históricos é de grande importância na área de segurança de processos, pois fornece informações valiosas aos engenheiros químicos que as utilizam para aperfeiçoar procedimentos e prevenir que acidentes similares venham a ocorrer no futuro. Os quatro acidentes mais famosos registrados são os de Flixborough, Bhopal, Seveso, e Pasadena. Todos estes acidentes geraram grande impacto sob a percepção pública, fazendo com que a profissão do engenheiro químico ganhasse uma nova ênfase, voltada para a prática da segurança (CROWL e LOUVAR, 2001).

Em 1974, ocorreu um grave acidente em uma unidade de produção de caprolactama (que é um monômero para produção de nylon) em Flixborough, na Inglaterra. O processo de produção de caprolactama que deveria ser conduzido em 6 reatores em série teve o 5º reator retirado para manutenção devido a uma rachadura. A ligação feita inadequadamente entre o 4º e 6º reatores não suportou um aumento de pressão, ocasionando torção e quebra da conexão com dois pontos de vazamento. Houve formação de grande nuvem de vapor de ciclohexano,

com posterior ignição e explosão completa da planta, resultando em 28 mortes e 36 feridos (CROWL e LOUVAR, 2001).

Em Bhopal, na Índia, um acidente ocorreu em 1984. Uma fábrica subsidiária da Union Carbide que produzia pesticidas tinha como intermediário o metil isocianato (MIC), produto muito perigoso com alta toxicidade, reatividade, volatilidade e inflamabilidade. A unidade que armazenava MIC encontrava-se inoperante. Acredita-se que uma provável entrada de água no tanque de MIC provocou uma reação exotérmica, com grande quantidade de vapor sendo liberado pelo sistema de alívio. Como a torre de absorção e o *flare* não estavam em funcionamento, cerca de 25 toneladas de MIC foram liberados formando uma nuvem que alcançou até a cidade próxima, causando cerca de 2.000 mortes, além de 20.000 doentes. A Figura 3 exemplifica o desastre ocorrido.



Figura 3: Cremações em massa foram realizadas nas comunidades mais afetadas pelo acidente. Foto disponível em <http://www.greenpeace.org/international/en/multimedia/slideshows/bhopal-the-world-s-worst-ind/>

Em Seveso, na Itália, a produção de triclorofenol gerava um subproduto indesejado, o TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzoparadioxina), perigosa toxina para o homem. O processo de produção incompleto fora interrompido devido o final de semana. Uma reação espontânea levou ao aumento de temperatura e pressão no reator, com rompimento do disco de ruptura e

liberação de nuvem com cerca de 2 kg de TCDD. Toda a vegetação próxima à planta industrial morreu imediatamente devido ao contato com compostos clorados, sendo 1807 hectares afetados e 736 pessoas evacuadas da região (CROWL e LOUVAR, 2001).

Em 1989, uma grande explosão resultou em 23 mortes e 314 feridos em Pasadena, nos EUA. O acidente ocorreu em uma planta de produção de polietileno de alta densidade, após o escape de aproximadamente 38500 kg de uma mistura inflamável de etileno, isobuteno, hexano e hidrogênio. A nuvem formou-se instantaneamente, pois o sistema encontrava-se sob alta pressão e temperatura (CROWL e LOUVAR, 2001).

A ocorrência de acidentes em refinarias de petróleo não é rara, e nos últimos cem anos vários acidentes envolvendo mortes ocorreram (MARIANO, 2001). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos.

Tabela 1: Acidentes em refinarias com mais de 20 mortes entre 1920-1990 (MARIANO, 2001)

Ano	País	Tipo de Acidente	Substância	Mortes
1953	Turquia	Explosão	Líquidos Inflamáveis	26
1966	França	Explosão	Propano / Butano	21
1970	Indonésia	Incêndio	Líquidos Inflamáveis	50
1972	Brasil (RJ)	Explosão	Líquidos Inflamáveis	39
1972	Brasil (SP)	Explosão	Propano / Butano	38
1978	Japão	Acidente	Líquidos Inflamáveis	21
1980	EUA	Incêndio	Líquidos Inflamáveis	51
1984	México	Explosão	GLP	503

2.3DISPERSÃO DE GASES

A dispersão de um poluente na atmosfera depende das condições meteorológicas e dos parâmetros e condições em que se produz a emissão (velocidade, temperatura e vazão dos gases). Esta dispersão pode ocorrer através de uma pluma, formada por um vazamento contínuo ou de uma nuvem, onde ocorre uma liberação instantânea de quantidade limitada de material (CAMMAROTA, 2010).

Atualmente, existe uma infinidade de métodos destinados à simulação da dispersão de poluentes na atmosfera. Cada um deles apresenta características próprias, sendo indicados para diferentes cenários de aplicação (PFLUCK, 2010).

O objetivo dos modelos de dispersão é determinar a concentração de um ou mais poluentes no espaço e no tempo. Na Figura 4, apresentam-se os componentes necessários para a elaboração de um modelo matemático de qualidade do ar (CAMMAROTA, 2010).

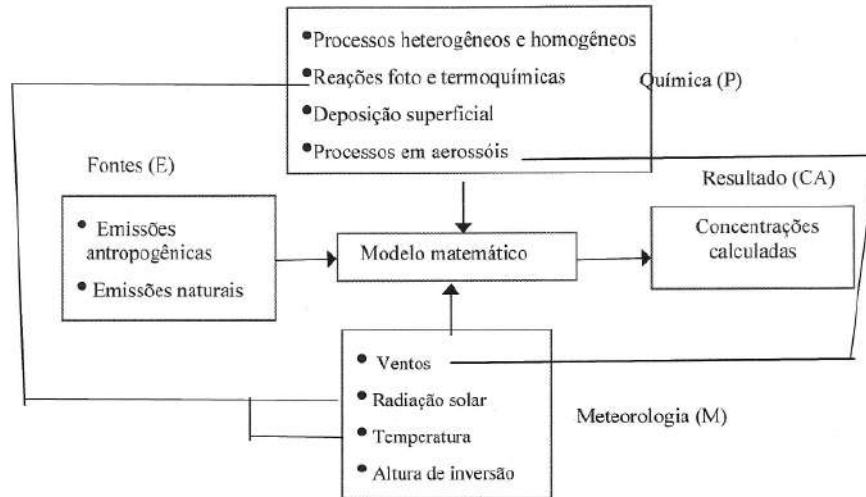


Figura 4: Componentes necessários para a criação de um modelo matemático de qualidade do ar (CAMMAROTA, 2010)

Assim sendo, os modelos mais utilizados para modelagem e simulação de fenômenos de dispersão de gases são:

- Modelo Gaussiano

O modelo de pluma gaussiana é talvez o mais empregado para a simulação da dispersão de poluentes na atmosfera. A Figura 5 mostra, esquematicamente, a dispersão de uma pluma de um poluente gasoso, observada segundo o sistema de coordenadas cartesianas mostrado. Nos modelos gaussianos de dispersão, considera-se que a concentração do poluente varia, no interior da pluma, segundo uma distribuição gaussiana ou normal (que é simétrica em torno do centro da pluma) nas direções y e z (LEES, 2005).

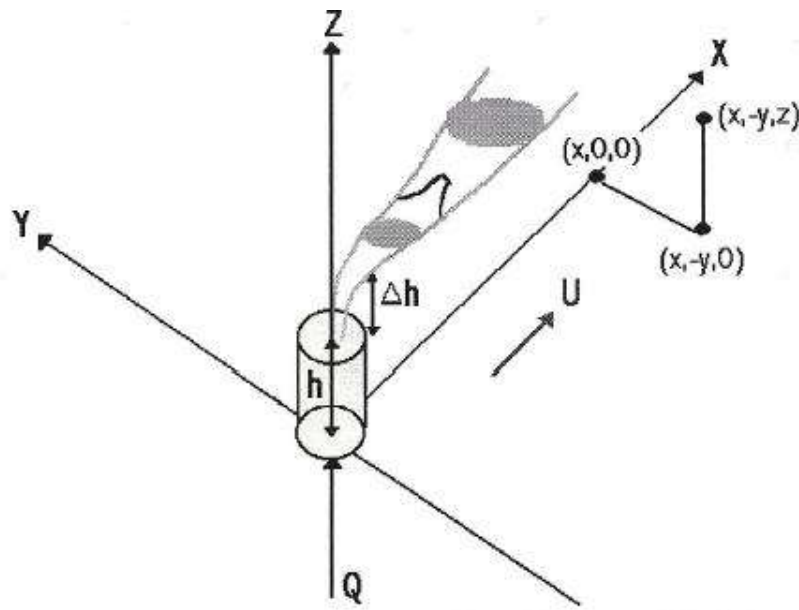


Figura 5: Distribuição Estatística de Gauss (CAMMAROTA, 2010)

Na equação da continuidade (Equação 1), a concentração média da substância é descrita como função da posição e dos coeficientes de difusão turbulenta K_i :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_x \frac{\partial C}{\partial x} + U_y \frac{\partial C}{\partial y} + U_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$U = \begin{bmatrix} U_x \\ U_y \\ U_z \end{bmatrix} \text{ (vetor velocidade)}$$

Em modelos gaussianos, o espalhamento do poluente pode ser definido através dos desvios-padrão da concentração nas direções x , y e z , denotados por σ_x , σ_y e σ_z (CROWL E LOUVAR, 2001).

O modelo Gaussiano básico para uma pluma estacionária, com fonte ao nível do solo, pode ser descrito pela Equação 2 (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009), onde C , Q_p , σ_y , σ_z e U são, respectivamente, a concentração mássica média (g/m^3), a força da fonte pontual (g/s), ou seja, a vazão de poluente na origem da pluma, os coeficientes de dispersão nas direções y e z , e a velocidade do vento (m/s). A Equação 2 vem da integração da Equação da Continuidade (Equação 1) em coordenadas cartesianas.

$$C(x, y, z) = \frac{Q_P}{2\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (2)$$

Considera-se que a pluma viaja com uma velocidade constante, igual à do vento e na mesma direção e que a emissão de contaminantes ocorre a partir de uma fonte pontual com uma taxa constante. Estas e outras hipóteses simplificativas fazem com que a equação de concentração do modelo gaussiano possa ser obtida analiticamente.

Um caso particular do modelo gaussiano e também de grande utilidade é o modelo de Pasquill-Gifford (CROWL e LOUVAR, 2001), que obteve expressões empíricas para os coeficientes de dispersão, antes dependentes da difusividade turbulenta, parâmetros difíceis de serem obtidos experimentalmente.

Os dois coeficientes de dispersão σ_y e σ_z , que representam o desvio padrão da concentração na direção do vento, perpendicular ao vento e na vertical, respectivamente, são funções das condições atmosféricas e da distância na direção x (direção do vento) a partir da fonte. A condição atmosférica é determinada através da Tabela 2, que divide em seis o número de classes de estabilidade atmosférica. Estas classes foram definidas levando em consideração a velocidade do vento, a intensidade da radiação solar e a nebulosidade.

Tabela 2: Estabilidade Atmosférica (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009)

Velocidade do vento na superfície (m/s)	Dia com entrada de radiação solar			Nebulosidade noturna	
	Forte	Moderado	Leve	Nebuloso	Limpo
< 2	A	A-B	B	-	-
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

Existem modelos empíricos para o cálculo dos coeficientes de dispersão para cada classe de estabilidade atmosférica, em função da distância do ponto de vazamento. Estes modelos são diferentes ao se considerar nuvem ou pluma, e no caso da pluma, ainda divergem quanto à zona em que acontece a dispersão (rural ou urbana). Uma limitação do modelo de Pasquill-Gifford é que o mesmo só é válido para distâncias entre 0,1 e 10 km do ponto de liberação ou escape.

- Modelo Lagrangeano

Representa importante ferramenta para simulação numérica dos fenômenos de dispersão atmosférica. A principal diferença entre as duas classes de modelo é que o sistema de referência gaussiano é fixo (em relação à Terra), enquanto o sistema de referência lagrangeano segue a velocidade instantânea do fluido. As principais vantagens deste modelo são a simplicidade e a flexibilidade de incorporar variações espaciais e temporais das propriedades turbulentas. Assim, características importantes dos campos de vento e de turbulência podem ser informadas ao modelo, permitindo uma simulação mais precisa (PFLUCK, 2010).

- Modelo de Gás Denso

Denomina-se gás denso o gás cuja densidade é maior do que a densidade do ar no qual ele esteja se dispersando. Na dispersão de gases densos, a nuvem formada com dimensões simétricas tende a seguir em direção ao solo devido ao efeito da gravidade. Ocorre, então, aumento do diâmetro e diminuição da altura, com diluição considerável pela intrusão de ar atmosférico. Após suficiente diluição, a dispersão pode ser calculada com base nos modelos para empuxo neutro.

O modelo de Britter e McQuaid foi desenvolvido baseado em análise dimensional e na correlação de dados experimentais relativos à dispersão de nuvem densa, sendo bastante adequado para vazamentos ao nível do solo (CROWL e LOUVAR, 2001).

- Modelos rigorosos - CFD

As simulações de dispersão de gases baseadas em CFD (Fluidodinâmica Computacional) merecem atenção especial, pois conseguem aliar a praticidade e robustez dos métodos teóricos com a possibilidade de fornecer informações sobre escoamentos e dispersões de poluentes sobre geometrias reais, da mesma forma que em experimentos de laboratório, porém com custo mais baixo (PFLUCK, 2010). Entretanto, mesmo para a simulação através dos métodos de CFD são necessários dados experimentais relativos aos parâmetros das equações de conservação.

As técnicas de CFD são utilizadas para a discretização e solução das equações rigorosas de conservação de massa, energia e momento. Para a obtenção desta solução, é necessário algum esforço computacional e uma cautelosa análise dos erros e das convergências dos métodos numéricos utilizados.

3 O GÁS OZÔNIO

3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

O ozônio é um gás que existe em estado puro e livre na atmosfera terrestre. O prefixo *ozo* vem do grego, com o significado de aroma ou cheiro, que no ozônio é muito forte e característico. Sua molécula é composta por três átomos de oxigênio (UFSC, 2006).

É um gás instável, incolor a temperatura e pressão ambientes. Possui massa molar 48 g/mol, ponto de ebulição de -111.3°C e ponto de fusão de -191.7°C . Como o ozônio é um potente oxidante, deve-se evitar que entre em contato com materiais oxidáveis, tanto orgânicos quanto inorgânicos, como ferro, cobre, cromo e água (PRAXAIR, 2000).

O ozônio não é emitido diretamente pelas fontes emissoras como as descargas dos veículos automotores, sendo formado na atmosfera em condições apropriadas, tais como: intensa radiação solar, altas temperaturas, ventos fracos e existência dos seus precursores: NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) e COVs.

O gás ozônio pode ser bom ou prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, dependendo de sua localização na atmosfera. Na troposfera, camada mais próxima à superfície da Terra, o ozônio é um poluente com risco significativo à saúde e também um dos ingredientes principais do *smog* urbano. Já na estratosfera, a camada de ozônio protege a vida na Terra dos raios ultravioletas nocivos do Sol. Este escudo natural tem sido gradualmente esgotado por produtos químicos sintéticos, como os clorofluorcarbonos (CFCs) (EPA, 2011).

Pela Figura 6, é possível verificar a concentração de ozônio bem como o perfil de temperatura da atmosfera terrestre. A concentração de ozônio estratosférico deve ser protegida, enquanto o ozônio troposférico, reduzido (VALLERO, 2008).

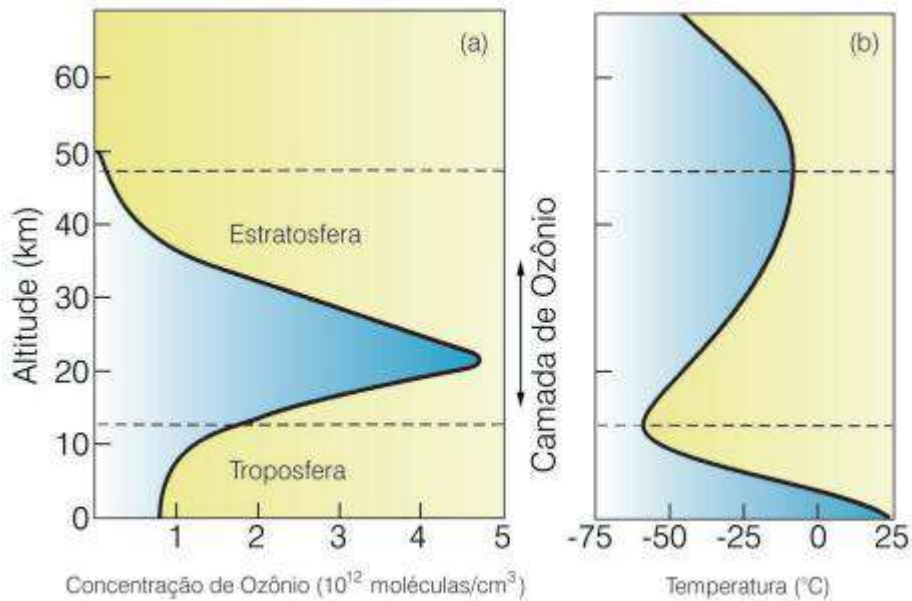


Figura 6: Concentração de Ozônio e Perfil de Temperatura na atmosfera terrestre (BAIRD, 1998)

3.2 TOXICOLOGIA DO OZÔNIO

Para estudos de toxicologia, um parâmetro bastante importante é o TLV-TWA. O mesmo pode ser definido como a concentração limite em que um trabalhador pode ficar exposto a tal composto durante uma jornada de trabalho de 40 horas semanais. Abaixo do valor de TLV-TWA, nosso corpo é capaz de eliminar o agente sem que haja efeitos adversos à saúde. Para o ozônio, o valor de TLV-TWA é de 0,1 ppm (CROWL e LOUVAR, 2001).

A exposição a uma concentração de ozônio acima do TLV-TWA indicado (0,1 ppm) pode causar danos à saúde como mostrado a seguir (PRAXAIR, 2000):

- Inalação: pode provocar irritação ao nariz e garganta, provocando secreção. Também podem surgir dores no peito, acompanhadas de tosse. Em concentrações acima de 0,3 ppm por 30 minutos, esses sintomas são mais prováveis, principalmente em indivíduos que estejam se exercitando. Pode levar à morte quando há exposição por tempo prolongado a concentrações acima de 2 ppm ou exposições de curta duração (1-4 horas) a 10 ppm.
- Contato com a pele: pode causar irritação da pele. A formação de óxido de nitrogênio combinado com a umidade da pele e mucosas pode formar ácidos, produzindo queimaduras químicas.

- Ingestão: é uma rota improvável de exposição devido ao ozônio caracterizar-se por um gás a temperatura e pressão ambiente.
- Contato com os olhos: a irritação nos olhos pode ocorrer a uma concentração igual ou superior à TLV de 0,1 ppm. O ozônio pode se combinar com a umidade dos olhos, produzindo queimaduras.

A superexposição repetida ao ozônio, principalmente quando de forma prolongada e de baixo nível (0,3 ppm), pode produzir cicatrizes e espessamento das passagens de ar, resultando em doença pulmonar crônica.

Os efeitos causados pelo ozônio em plantas e vegetação podem ser classificados como sintomas visíveis e não visíveis ou efeitos sutis. Os visíveis são caracterizados como desvios em relação à aparência saudável das folhas, como manchas, pigmentação diferenciada e pontos brancos, como é possível visualizar na

Figura 7(VALLERO, 2008).



Figura 7: Planta danificada pelo ozônio (esquerda) e planta normal (direita) (FREUDENRICH, 2011)

Os efeitos não visíveis envolvem redução do crescimento das plantas e alteração de efeitos fisiológicos e bioquímicos, assim como mudanças no ciclo reprodutivo. Reduções em determinadas colheitas normalmente associadas a exposições de longa duração também são comuns (VALLERO, 2008).

3.3 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS PELO OZÔNIO

A corrosão atmosférica é a consequência da interação entre um material qualquer como metal, vidro, plástico, madeira e os gases e partículas presentes no ar. O ozônio, em especial, é um poderoso agente oxidante, responsável pela deterioração de materiais elásticos, uma vez que ataca as ligações duplas de compostos tais como o butadieno-estireno (borracha SBR). Um dos fatores responsáveis pela perda de elasticidade da borracha é o ozônio presente no ar (TIWARY e COOLS, 2010).

O ozônio também é alvejante das cores nas pinturas. Em museus e galerias de arte deve-se manter a concentração de ozônio no ar abaixo de 1ppb, para que a aparência e, conseqüentemente, o valor das obras de arte, não sejam ameaçados (TIWARY e COOLS, 2010).

As perdas econômicas devidas ao efeito da poluição do ar sobre os materiais ainda são difíceis de quantificar, pois não é fácil distinguir o que é devido à mesma e o que é devido à deterioração natural do material (MARIANO, 2001).

3.4 LEGISLAÇÃO PARA CONTROLE DE OZÔNIO

Dentre os poluentes que servem como indicadores para a qualidade do ar encontra-se o ozônio, pois ele é freqüentemente encontrado em áreas poluídas e devido aos efeitos adversos que causa ao meio ambiente (INEA, 2009).

Um dos componentes do diagnóstico da qualidade do ar é a comparação das concentrações medidas com os padrões estabelecidos por estudos de toxicologia. Um padrão de qualidade do ar, por definição, são limites máximos de um componente atmosférico, que baseados em estudos científicos, possam produzir efeitos que não interfiram na saúde da população (INEA, 2009).

Os padrões nacionais de qualidade do ar são fixados pelo CONAMA, que tem como um de seus principais atos a criação de resoluções, principalmente quando ligadas à deliberação de diretrizes e normas técnicas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais (CONAMA, 2011).

Na Tabela 3 encontra-se um comparativo dos níveis máximos de concentração de ozônio estabelecidos por diversas entidades. Os padrões do CONAMA seguem a Resolução nº 3 de 28 de Junho de 1990. Para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA), o valor considerado nesta tabela é o padrão válido desde 27 de Maio de

2008. A concentração definida pela Organização Mundial de Saúde (OMS) refere-se ao nível máximo recomendável para preservação da saúde humana.

Tabela 3: Comparativo dos níveis padrões de concentração de ozônio (INEA, 2011)

	Tempo de Amostragem	Padrão primário	Padrão Secundário
CONAMA	1 hora	160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
US-EPA	1 hora	147 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
OMS	8 horas	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-

Na Tabela 4 encontra-se a relação entre índice, qualidade do ar e efeitos à saúde, que teve como base o Projeto de Divulgação realizado pela CETESB:

Tabela 4: Índice de qualidade do ar (INEA, 2009)

Qualidade	Índice	O₃ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Significado
Boa	0-50	0-80	Praticamente não há riscos à saúde
Regular	51-100	>80-160	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com deficiências respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população em geral não é afetada.
Inadequada	101-199	>160 e < 200	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
Má	200-299	>200 e < 800	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante. Efeitos mais graves à saúde de grupos sensíveis.
Péssima	≥ 300	≥ 800	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

3.5 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO

O ciclo fotolítico do NO₂ na ausência e presença de COVs é representado na Figura 8. Na troposfera, o ozônio é formado pela recombinação do oxigênio molecular com um átomo de oxigênio, sendo este produzido pela fotólise do NO₂ (GUIMARÃES, 2011).

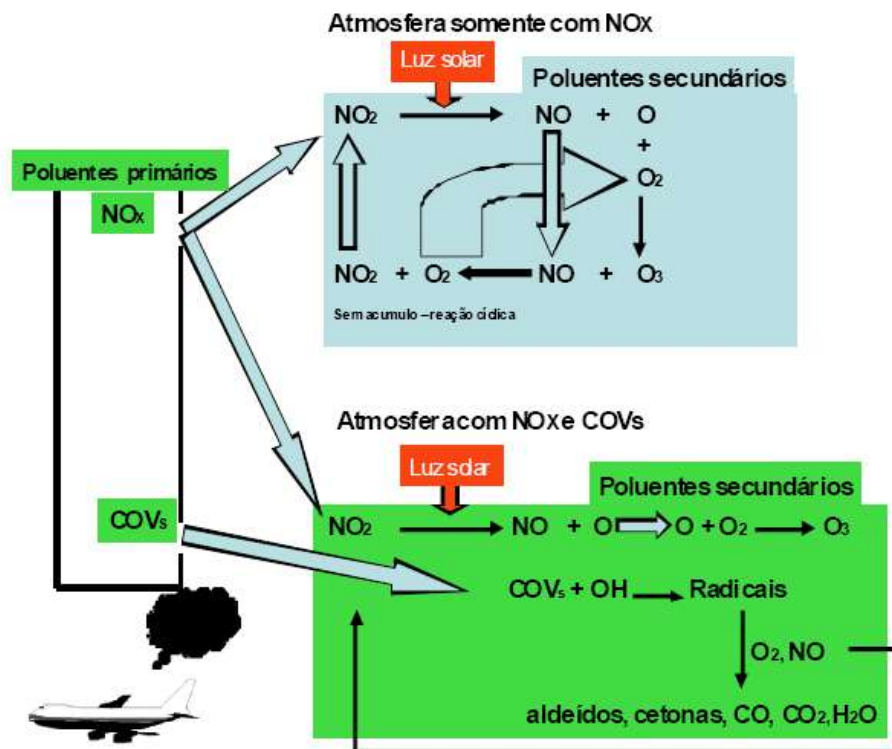
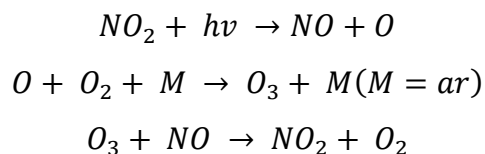


Figura 8: Ciclo Fotolítico do NO₂ (GUIMARÃES, 2011)

As reações abaixo ilustram o ciclo de formação do ozônio, que resulta no equilíbrio entre NO, NO₂ e O₃, com baixa formação de O₃ quando em ausência de COVs:



Em presença dos COVs, as reações de degradação são, em geral, iniciadas pela reação com o radical hidroxila (OH) e levam à formação de radicais intermediários alcóxi (RO₂) e hidroperóxido (HO₂). Estes radicais (RO₂ e HO₂), por sua vez, reagem com NO preferencialmente, por serem mais reativos que o ozônio, resultando em acúmulo de O₃ na atmosfera (MARTINS, 2006).

A formação de ozônio depende essencialmente da radiação e das concentrações de COVs e NO_x, sendo esta relação de dependência não-linear. Quando a razão COV/NO_x é baixa, a taxa de formação de O₃ é controlada pelos COVs e a literatura define a atmosfera como limitante em relação aos COVs. Inversamente, quando a razão COV/NO_x é alta, o

controle é feito pelos NO_x (MARTINS, 2006). A literatura diverge na definição dos limites dos sistemas e, de forma geral, sistemas limitantes em relação aos COVs são aqueles em que a razão COV/NO_x é menor que 8 (EPA, 2011).

4 ESTUDO DE CASO: EMISSÕES DE OZÔNIO NA REDUC

4.1REFINO DO PETRÓLEO

O petróleo é uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, em que predominam os hidrocarbonetos, além de contaminantes em proporções menores, tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (ANP, 2011). Pode ser encontrado no estado gasoso, líquido ou sólido dependendo do tamanho das moléculas que o compõem.

A complexidade de sua composição influencia de forma decisiva nos rendimentos e qualidades das frações. Com isso, o petróleo deve ser processado e transformado de modo a obter-se a maior quantidade de produtos de maior qualidade e valor comercial, procurando-se sempre o menor custo operacional (ABADIE, 2002).

A indústria de refino de petróleo envolve um complexo sistema de operações múltiplas que pode converter o petróleo em mais de 2500 produtos de refino, incluindo gás liquefeito do petróleo (GLP), gasolina, querosene, combustível de aviação, óleo diesel, óleos lubrificantes e matérias primas para a indústria petroquímica (EPA, 1995).A escolha destas operações depende das propriedades do petróleo a ser refinado assim como dos produtos desejados, determinando o esquema de refino a ser adotado.

O esquema de refino é caracterizado por um conjunto ou arranjo próprio de unidades (ou operações) que define e limita o tipo e qualidade dos produtos da refinaria. A escolha deste arranjo é influenciada não somente pelas características ou tipo do petróleo a ser processado. É necessário que uma determinada refinaria atenda à demanda do mercado ao qual foi destinada tanto quantitativa quanto qualitativamente (MARIANO, 2001). A Figura 9apresenta um esquema típico de uma refinaria.

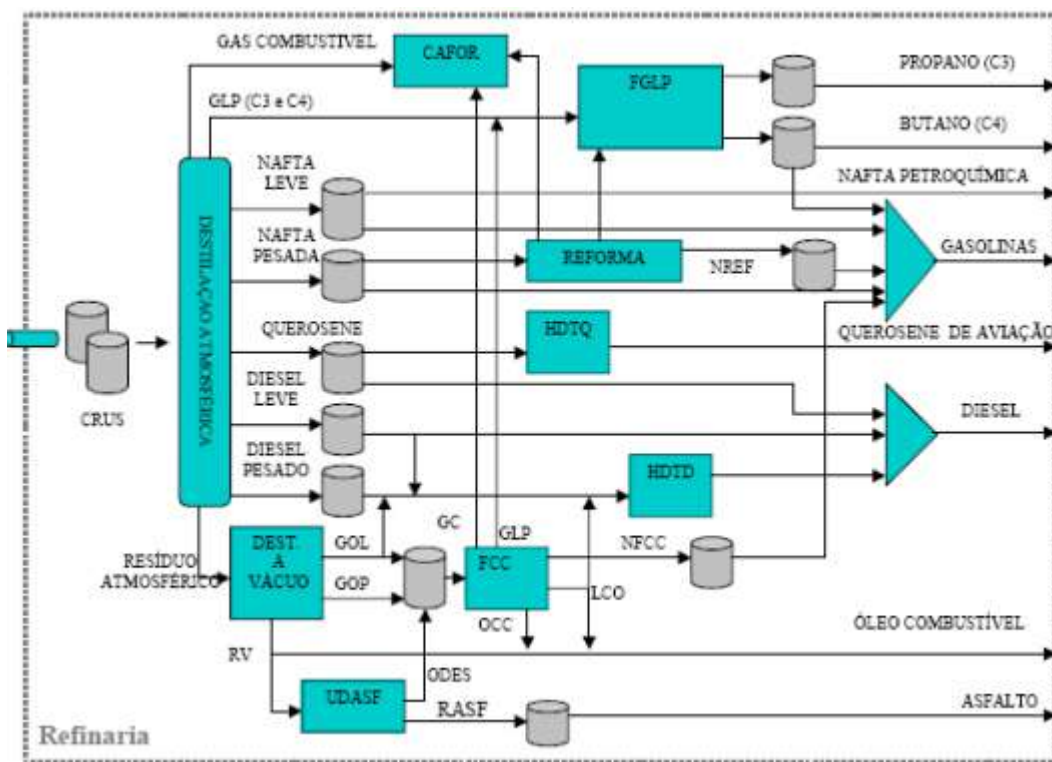


Figura 9: Esquema geral de uma refinaria (Apostila Petrobras)

Os processos de refino podem ser classificados em: processos de separação, processos de conversão, processos de tratamento ou processos de acabamento e processos auxiliares. A Tabela 5 exemplifica diversos processos empregados dentro destas categorias.

Tabela 5: Processos de Refino (EPA, 1995)

Processos de Refino	
Processos de Separação	Destilação atmosférica e a vácuo Desasfaltação a propano Desaromatização a furfural Desparafinação a solvente Extração de aromáticos Adsorção de n-parafinas
Processos de Conversão	Viscorredução Craqueamento Térmico Coqueamento Retardado Craqueamento Catalítico Hidrocraqueamento Reforma Catalítica Isomerização e Alquilação Catalítica
Processos de Tratamento	Dessalgação Eletrostática Tratamento Cáustico

	Tratamento Merox Tratamento Bender Tratamento DEA/MEA Hidrotratamento
Processos Auxiliares	Geração de Hidrogênio Recuperação de Enxofre Tratamento de Efluentes Torres de Refrigeração Sistema de <i>Blowdown</i> Caldeiras

Os processos de separação são intrinsicamente físicos e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida, com o intuito de retirar dela um grupo específico de compostos. Os processos de conversão são de natureza química e visam a transformar uma fração em outra ou alterar a constituição molecular de uma dada fração de forma a melhorar a sua qualidade aumentando o seu valor agregado. Envolvem reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular.

Os processos de tratamento são destinados à eliminação das impurezas que, estando presentes nas frações, possam comprometer suas qualidades finais. Garantem, assim, a estabilidade química do produto acabado. Dentre as impurezas mais encontradas, destacam-se o enxofre e nitrogênio, que conferem às frações propriedades indesejáveis, tais como corrosividade, acidez, odor, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc.

Por último, os processos auxiliares se destinam a fornecer os insumos necessários à operação dos processos anteriormente citados ou tratar os rejeitos deles (MARIANO, 2001).

4.2A REDUC

O Brasil possui 16 refinarias distribuídas em oito estados brasileiros. Essas 16 refinarias nacionais somaram uma capacidade de refino de 332,7 m³/dia. Destas refinarias, 12 pertencem à Petrobras e responderam a 98,1% da capacidade total (ANP, 2010). As quatro privadas são Manguinhos (RJ), DaxOil (BA), Univen (SP) e Riograndense (RS). Essa distribuição pode ser observada na Figura 10.



Figura 10: Localização das Refinarias Brasileiras (ANP, 2010). Elaboração Própria

A Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) situada em Campos Elíseos, no município de Duque de Caxias-RJ, com acesso pela Rodovia Washington Luiz (BR-040) abrange uma área de 13 km² (Figura 11). No ano de sua inauguração, em 1961, o complexo industrial era composto apenas por seis unidades, além da casa de força. Na década de 70, foi instalada a primeira planta de lubrificantes e dez anos depois, a planta de gás natural. No final do século passado, foram instaladas unidades de hidrotreatamento de querosene de aviação e diesel e uma unidade de operação de enxofre, com foco na qualidade e proteção do meio ambiente (PETROBRAS, 2011).



Figura 11: Localização Geográfica da REDUC (GOOGLE, 2011)

A inauguração da REDUC fomentou a criação de um complexo industrial em Campos Elíseos, onde está localizada, com 128 indústrias, das quais a maior parte são ligadas ao setor químico, sendo 48 químicas, 37 do setor Petróleo e Gás, 14 de plásticos e 2 farmacêuticas. Ao seu redor, reúnem-se atualmente cerca de 28 empresas ligadas ao setor químico, dentre as quais destacam-se a LANXESS (antiga Petroflex), a Nitriflex, e a RioPol, comprada recentemente pela Braskem. As demais se dividem entre unidades de mistura, terminais de distribuição de combustíveis e envasadoras de GLP (RAULINO, 2009).

De uma forma geral, o seu Esquema de Refino inclui as seguintes áreas de processo: Craqueamento Catalítico e DEA, Descarboxilação a Propano, Destilação Atmosférica e a Vácuo, Reforma Catalítica, Extração com Furfural e Hidrogenação, Desasfaltação a propano, Desparafinação a solvente, Unidade de Processamento de Gás Natural, Unidade de Hidrotratamento de QAV, Unidade de Separação de Propeno Grau Polímero, Unidade de Tratamento de Álcool, Unidade de Recuperação de Enxofre, etc.

Em âmbito nacional, a REDUC é a quarta maior refinaria do Brasil, com capacidade nominal de processamento de carga (petróleo) de 242 mil barris/dia, quantidade inferior às processadas na Refinaria de Paulínia-REPLAN (415 mil barris/dia), na Refinaria Landulpho Alves-RLAM (279 mil barris/dia) e na Refinaria Henrique Lage-REVAP (250 mil barris/dia). Entre o período de 2000 a 2010 a REDUC utilizou, em média, 88% de sua capacidade instalada.

Em 2010, produziu 13.357.226 m³ de derivados, incluindo gasolina A, óleo combustível, óleo diesel, querosene de aviação (QAV), nafta, óleo lubrificante, GLP, etc. Dentre os derivados, como apresentado na Figura 12, destaca-se a produção de óleo diesel e óleo combustível, responsável por 26% e 17% da sua produção total, respectivamente (ANP, 2010).

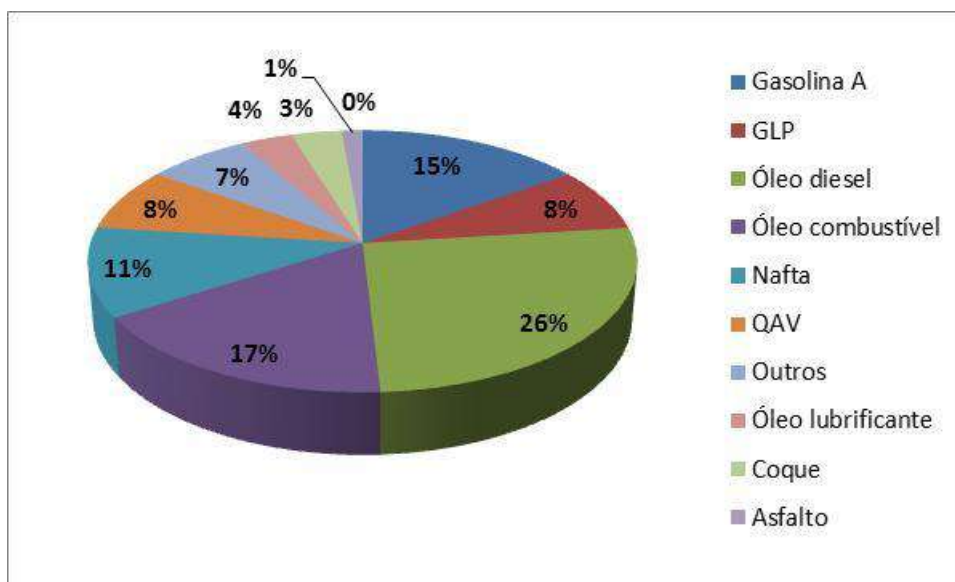


Figura 12: Produção de Derivados de Petróleo na REDUC (ANP, 2010)

4.3 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Os principais poluentes atmosféricos oriundos de uma refinaria são os óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO), os materiais particulados (MP) e os compostos orgânicos voláteis (COVs).

As emissões atmosféricas provenientes das refinarias são caracterizadas por três fontes distintas: as emissões fugitivas de compostos voláteis presentes no óleo cru e suas frações, as emissões geradas pela queima de combustíveis nos aquecedores de processo e nas caldeiras e as emissões das unidades de processo propriamente ditas (MARIANO, 2001).

As emissões fugitivas, normalmente constituídas de COVs, originam-se em toda a refinaria através de válvulas, bombas, tanques de armazenamento/estocagem, válvulas de alívio, flanges, etc. Levando em consideração as dimensões da refinaria, esses pequenos vazamentos, quando somados, podem ser as maiores fontes de emissões da mesma. Já os diversos aquecedores utilizados para o aquecimento das correntes de processo ou geração de vapor podem ser fontes potenciais de hidrocarbonetos, CO, SO_x, NO_x e material particulado.

As principais fontes de emissão por processos de refino são a destilação a vácuo, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, adoçamento e o sistema de *blowdown*. A Tabela 6 classifica as principais fontes de emissão de acordo com esses processos.

Tabela 6: Principais fontes poluentes nas refinarias (EPA, 2006)

Processo	Particulado	NO_x	SO_x	CO	COVNM*
Destilação a vácuo	x	x	x	x	X
Craqueamento Catalítico	X	x	x	X	X
Craqueamento Térmico	x	x		x	X
Adoçamento					X
Sistema de <i>Blowdown</i>	x	x	x	x	X

X- fontes significantes

x- fontes secundárias

*Entende-se por COVNM os compostos orgânicos voláteis não metânicos.

Na destilação a vácuo, as principais fontes de emissão são oriundas de ejetores de vapor e bombas de vácuo. Já no processo de craqueamento catalítico, a unidade de regeneração catalítica é a principal responsável por tais emissões, enquanto que no adoçamento, as emissões de COVs são caracterizadas pelo contato entre o produto destilado e o ar na etapa de *air-blowing*. A origem da emissão no craqueamento térmico não é bem definida (EPA, 2006).

Como anteriormente comentado, os hidrocarbonetos voláteis são os principais responsáveis pela formação do poluente secundário em estudo, o ozônio. Segundo o INEA (2009), Figura 13, quando as concentrações máximas horárias do ozônio são comparadas ao padrão de 1 hora, já apresentado na Tabela 3, mais da metade dos locais monitorados ocorreram violações do limite padrão. As maiores concentrações horárias foram verificadas nas localidades monitoradas no município de Duque de Caxias: Campos Elíseos, Cidades dos Meninos, Jardim Primavera e São Bento, que se encontram na área de influência do pólo industrial de Duque de Caxias.

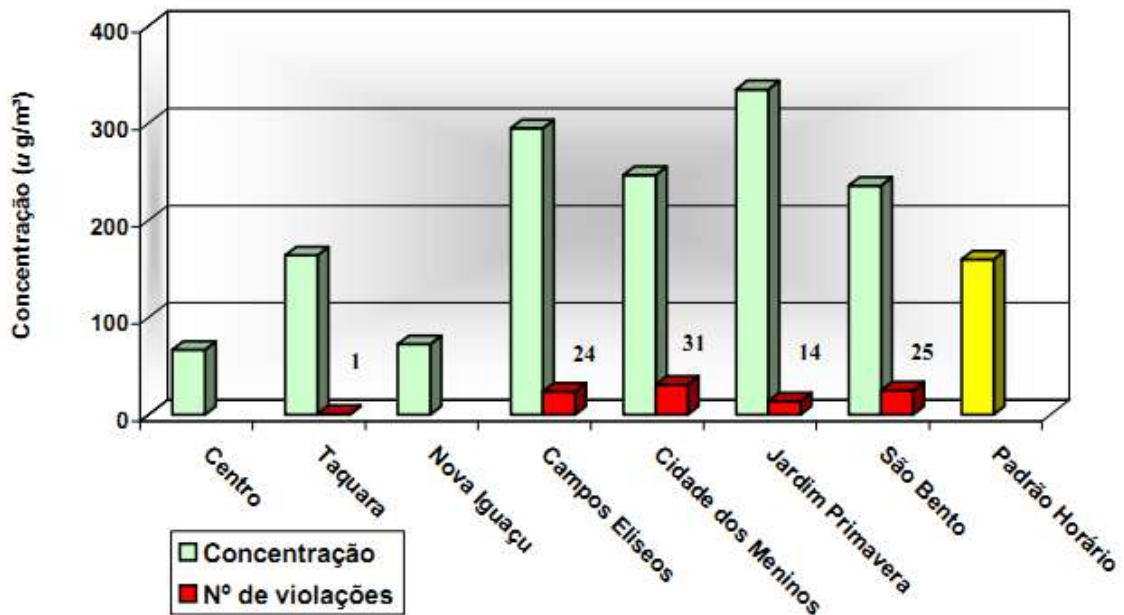


Figura 13: Concentração Máxima de ozônio a que se pode ser exposto por 1h (INEA, 2009)

As consequências dessas emissões em torno da REDUC são constantemente apresentadas pela mídia. A reportagem no Globo Digital (2009) relata que, desde 2004, o poluente viola o padrão tolerado pelo homem, em média, 150 vezes ao ano nas estações de monitoramento em Duque de Caxias. Uma técnica do Hospital de Saracuruna, bairro próximo ao polo industrial, afirmou que mais da metade das crianças chegam ao hospital com problemas respiratórios, um dos efeitos causados pelo ozônio.

Para mitigar as consequências negativas que o ozônio provoca nas comunidades, uma das ações para desenvolvimento urbano e ambiental desenvolvida no Plano Diretor da Cidade do Rio de Janeiro, atribuiu metas para a qualidade do ar. É de responsabilidade da Associação de Empresas de Campos Elíseos (ASSECAMPE) a implantação de modelo de gestão envolvendo informações compartilhadas entre os agentes econômicos e o poder público para alcançar as metas de qualidade do ar previamente acordadas, o inventário de fonte de emissão, a implantação de Banco de Dados de qualidade do ar, o desenvolvimento do modelo matemático de simulação da qualidade do ar e a formulação de alternativas de melhoria. Cabe ao INEA a avaliação e supervisão sistemática dos resultados alcançados. Ambas as instituições são responsáveis pelo desenvolvimento das metas e ações. Esta ação visa a beneficiar 2,7 milhões de habitantes e usará recursos oriundos da REDUC (controle de emissões e efluentes líquidos) no valor aproximado de R\$600 milhões.

A Tabela 7 apresenta as metas estipuladas para a redução das emissões de NO_x , SO_x , materiais particulados e hidrocarbonetos até 2016.

Tabela 7: Metas para redução das emissões de poluentes atmosféricos (CAMÂRA MUNICIPAL DO RIO DE JANEIRO, 2011)

Indicadores de Desempenho	Estimativa a Validar		
	2012	2016	2018
Redução de NOx	37%	44%	-
Redução de SOx	15%	30%	-
Material Particulado	25%	50%	-
Redução de HC	60%	70%	-

5 METODOLOGIA

A metodologia aplicada neste trabalho possui duas abordagens: a estimativa da concentração de ozônio na REDUC através de um modelo computacional e a concentração de ozônio que chega às comunidades próximas à refinaria a partir de modelos de dispersão. A primeira abordagem utiliza como ferramenta o programa OZIPR, enquanto a segunda faz uso de um modelo de dispersão com reação química.

Ambas possuem os mesmos propósitos: avaliar o impacto da emissão de ozônio em uma refinaria e determinar o quanto este poluente afeta as comunidades.

5.1 OZIPR

5.1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

O OZIPR (*Kinetic Model and Ozone Package for Research*), software de modelagem computacional desenvolvido pela EPA (*Environmental Protection Agency*), é uma versão modificada do OZIP (*Ozone Isopleth Plotting Package*) que visa a fornecer mais parâmetros de entrada em um formato menos rígido. Os dados de saída também foram ampliados e significantes modificações foram realizadas de modo a suprir todas as necessidades do programa. Enquanto o OZIP fornece às agências ambientais americanas sobre a relação entre a concentração de ozônio e as emissões de COVs e NO_x, o OZIPR é uma ferramenta de pesquisa mais flexível que permite análise de uma gama maior de casos.

O programa simula processos químicos e físicos que ocorrem na atmosfera através do modelo de trajetórias ou “modelo de caixa”. A representação física consiste em uma coluna de ar homogênea que se estende do chão ao topo da camada de mistura. A coluna de ar move-se com o vento, ao longo de sua trajetória, mas não se expande horizontalmente. São consideradas as emissões de poluentes primários na superfície e a mistura com o ar fora da “caixa”. Diversos mecanismos podem ser introduzidos no OZIPR a fim de descrever os mecanismos químicos e físicos que ocorrem dentro da massa de ar modelada. O programa também executa, em um conjunto específico de simulações, o cálculo do nível de ozônio em intervalos fixos (GERY e CROUSE, 1990). Na Figura 14 são representados, esquematicamente, os elementos básicos do modelo.

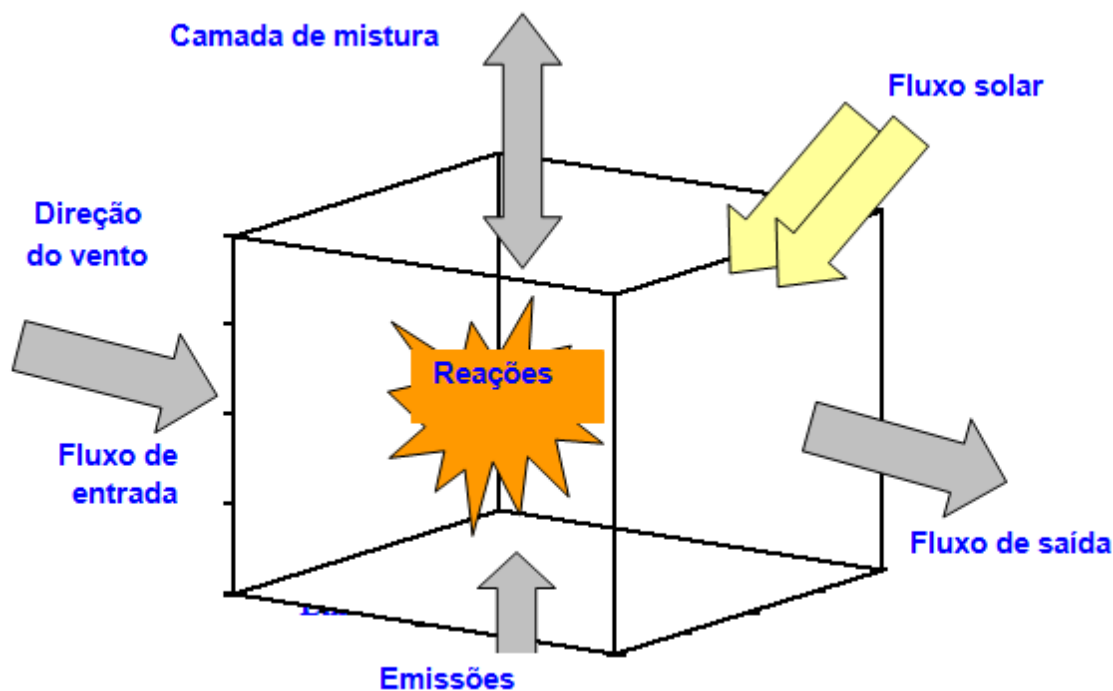


Figura 14: Representação esquemática do Modelo de Trajetórias (GUIMARÃES, 2009)

Além das simulações de trajetória individual, o programa pode utilizar o procedimento EKMA (*Empirical Kinetics Modeling Approach*) que consiste em estimar automaticamente a quantidade e o tipo das reduções dos precursores da emissão de modo a alcançar um nível especificado de ozônio.

Os dados de entrada referem-se às condições iniciais e de contorno para o cenário modelado (GUIMARÃES, 2009):

- Especificação dos COVs (Compostos Orgânicos Voláteis), ou seja, as frações individuais das diferentes espécies na mistura de COVs;
- Concentrações iniciais totais de NO, NO₂, COVs e CO;
- Dados meteorológicos horários de temperatura, pressão, umidade e altura da camada de mistura;
- Emissões primárias horárias de COVs, NO_x e CO;
- Localização geográfica e data (para o cálculo do fluxo solar) e
- Modelo químico (mecanismo de reações)

Os dados de saída abrangem as concentrações médias horárias das espécies químicas e as isopletas, curvas de igual concentração, dos poluentes secundários para valores

estabelecidos de COVs e NO_x. Para a formação das isopletas e gráficos, utilizou-se um programa auxiliar, o Origin 7.0.

Cabe ressaltar que, como dito anteriormente, o modelo baseia-se em uma atmosfera homogênea, fornecendo bons resultados em localidades nas quais esta premissa é satisfeita. Todavia, para áreas onde as emissões não são bem distribuídas ou que possuam uma topologia muito heterogênea, opta-se pelo uso de modelos tridimensionais. Tais modelos necessitam de uma quantidade de dados de entrada maior, pois os dados de entrada citados acima são referenciados espacialmente. Neste trabalho, considerou-se que a área modelada para o cálculo da concentração de ozônio encontra-se em uma atmosfera homogênea em toda a sua extensão, portanto, utilizou-se o modelo unidimensional.

5.1.2 MODELO QUÍMICO SAPRC

O modelo SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*) foi desenvolvido em 1990 por Carter, na Universidade da Califórnia, a pedido da Agência Ambiental do Estado da Califórnia-CARB. Esta versão incluía 140 reações, 64 espécies e 17 reações fotoquímicas. Atualizações do programa em 1993 e 1997 permitiram a adição de novos modelos e a atualização do banco de dados das reações e suas constantes.

A versão SAPRC-99, atualizada em Janeiro de 2009 e utilizada neste trabalho, engloba reações químicas e fotoquímicas e admite a inclusão de diferentes COVs. Possui ao todo 204 reações e 83 espécies químicas. Os grupos das substâncias orgânicas são formados de acordo com a sua estrutura e reatividade. A partir desta premissa, o modelo separa os compostos orgânicos voláteis em 15 grupos, como descrito na Tabela 8. Os compostos referenciados como explícitos na tabela compreendem as espécies de grande importância para a química da atmosfera, portanto, foram considerados individualmente no mecanismo (GUIMARÃES, 2009).

Tabela 8: Grupo de COVs e espécies explícitas no modelo SAPRC

GRUPO		DESCRIÇÃO DOS GRUPOS
NOME	SÍMBOLO	
Alcanos	ALK1	Alcanos com $k_{OH} < 5 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	ALK2	Alcanos com k_{OH} entre $5,0 \times 10^2$ e $2,5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	ALK3	Alcanos com k_{OH} entre $2,5 \times 10^3$ e $5,0 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	ALK4	Alcanos com k_{OH} entre $5,0 \times 10^3$ e $1,0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	ALK5	Alcanos com $k_{OH} > 1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Olefinas	OLE1	Alquenos com $k_{OH} < 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	OLE2	Alquenos com $k_{OH} > 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Aromáticos	ARO1	Aromáticos com $k_{OH} < 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	ARO2	Aromáticos com $k_{OH} > 27 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Aldeídos	RCHO	Aldeídos com número de carbono > 3
	BALD	Aldeídos aromáticos
Cetonas e outros não aldeídos	MEK	Cetonas e outros não aldeídos oxigenados que reagem com $k_{OH} < 7 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	PROD2	Cetonas e outros não aldeídos oxigenados que reagem com $k_{OH} > 7 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Terpenos	TERP	Terpenos
Explícitos	Fórmula de cada espécie	Metano, monóxido de carbono, formaldeído, acetaldeído, ácido peróxi acético, eteno, etanol, glioxal, acetona, acroleína, metil glioxal, biacetil, metacroleína, metil vinil cetona, fenóis, isopreno e cresóis

Cabe ressaltar que o modelo SAPRC não é um verdadeiro mecanismo químico, visto que muitas das suas reações químicas não são reações elementares e envolvem diversos artifícios como agrupamento de espécies e soma de reações, o uso de espécies chamadas operadores que servem para sinalizar processos de uma forma equivalente e o uso de espécies XC e XN para garantir o balanço de massa com o intuito de corrigir erros introduzidos pelos grupamentos dos compostos orgânicos voláteis (GUIMARÃES, 2009).

Sendo assim, o modelo SAPRC não deve ser utilizado para explicar o mecanismo de reações químicas e sim, como uma ferramenta de reprodução de cenários e estimativas de reatividade.

5.1.3 DESCRIÇÃO DO CENÁRIO

Com o propósito de estimar a concentração de ozônio na REDUC e reproduzir a sua atmosfera através do programa OZIPR, é necessário fornecer os parâmetros de entrada para a simulação. Portanto, é imprescindível a caracterização do cenário que o programa irá simular de modo a reproduzir um cenário que melhor se aproxime da realidade. Algumas considerações foram feitas para a modelagem do estudo de caso:

- As unidades da refinaria foram agrupadas como uma única fonte de emissão.
- Emissão de COVs oriunda das unidades de processo.
- Ano de referência: 2009.
- Localização geográfica da REDUC: latitude -22.71836073, longitude -43.28491625.

Nos tópicos seguintes, seguem algumas informações relevantes para a modelagem do estudo de caso.

5.1.3.1 ESPECIFICAÇÃO DOS COVs

As frações individuais dos compostos orgânicos voláteis emitidos em uma refinaria de petróleo foram retiradas de uma publicação (*Report 2/86*) da Associação de Companhias de Petróleo Europeias para Meio Ambiente, Saúde e Segurança em Refino e Distribuição-CONCAWE. Os dados originais estão em fração mássica e são consideradas todas as unidades de processo de uma refinaria típica. Para a conversão em fração molar, considerou-se como base de cálculo 100 g de mistura. Para as espécies com a cadeia maior que os heptanos, foram considerados os octanos, nonanos e decanos. A Tabela 9 apresenta o perfil de distribuição de COVs em frações mássicas e molares, respectivamente.

Tabela 9: Perfil de distribuição de COVs na refinaria (EPA, 2006)

Espécie	Fração Mássica	Fração molar
Etano	5,00%	10,15%
Propano	20,00%	27,68%
n-Butano	15,00%	15,75%
i-Butano	5,00%	5,25%
Pentanos	20,00%	16,92%
Hexanos	10,00%	7,08%
Heptanos	5,00%	3,05%
>Heptanos	5,00%	2,38%
Eteno	1,00%	2,18%
Propeno	1,00%	1,45%
Buteno	0,50%	0,54%
Benzeno	2,00%	1,56%
Tolueno	3,00%	1,99%
o-Xileno	0,70%	0,40%
m, p-Xileno	1,30%	0,75%
Etilbenzeno	5,00%	2,87%
TOTAL	100%	100%

É importante salientar que o perfil de emissão dos COVs é influenciado por diversos fatores, tais como os parâmetros meteorológicos, a variedade de matérias-primas (o tipo de petróleo utilizado influencia nas frações dos voláteis), a diversidade dos processos, visto que cada refinaria possui o seu esquema de refino e, portanto, uma distribuição das espécies e a manutenção dos equipamentos (EPA, 2006). Desta forma, os resultados obtidos foram apenas uma estimativa das concentrações de ozônio no local em estudo.

A Tabela 10 distribui os COVs a partir dos critérios de agrupamento já mencionados.

Tabela 10: Agrupamento de COVs emitidos em uma refinaria

Grupo	Símbolo	Fração molar
Alcanos 1	ALK1	0,1015
Alcanos 2	ALK2	0,2768
Alcanos 3	ALK3	0,2100
Alcanos 4	ALK4	0,2400
Alcanos 5	ALK5	0,0542
Olefinas 1	OLE1	0,0199
Aromáticos 1	ARO1	0,0642
Aromáticos 2	ARO2	0,0115
Eteno	ETHENE	0,0218
TOTAL		1,0000

5.1.3.2 CONCENTRAÇÕES INICIAIS TOTAIS

Segundo GARIAZZO *et al* (2005), a concentração total de COVs em uma refinaria é, em média, $628 \mu\text{g}/\text{m}^3$, em torno de 0,219 ppm.

As emissões de poluentes primários (NO_x , CO e COVs) foram calculadas por técnicos do INEA e são valores medidos em uma estação de monitoramento do INEA próximo à REDUC, mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Emissões dos compostos, em mg/s (ASSECAMPE, 2009)
Inventário de fontes emissoras da Reduc – 2009

	(mg/s)
NO_x	120.731,23
CO	41.416,26
COV	263.391,90

A partir dos valores da Tabela 11 é possível calcular as relações de NO_x/CO e COV/CO que são características das emissões da REDUC. Essas relações são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12: Relações de emissão (em massa) na estação de monitoramento do INEA (ASSECAMPE, 2009)

Localidade	Relações	
	NO_x/CO	COV/CO
Estação de Monitoramento do INEA	2,92	6,36

5.1.3.3 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos foram retirados da estação climatológica do INMET- Instituto de Metrologia Nacional, localizada no Rio de Janeiro (latitude $-22,55^\circ$ e longitude $-43,10^\circ$). Outras informações foram levantadas do Anuário do INEA (2009) e de publicações da Petrobras.

Temperatura do Ar

As temperaturas das cidades do Rio de Janeiro e Duque de Caxias são típicas das áreas litorâneas tropicais. As médias mensais situam-se sempre acima de 20°C. As temperaturas são elevadas no verão, podendo ultrapassar 40°C. Já no inverno, as temperaturas são amenas (SILVA, 2008). O regime da temperatura máxima e média apresentado na Figura 15 demonstra que as médias mais altas são registradas no trimestre janeiro/fevereiro/março e as mínimas entre os meses de junho e setembro.

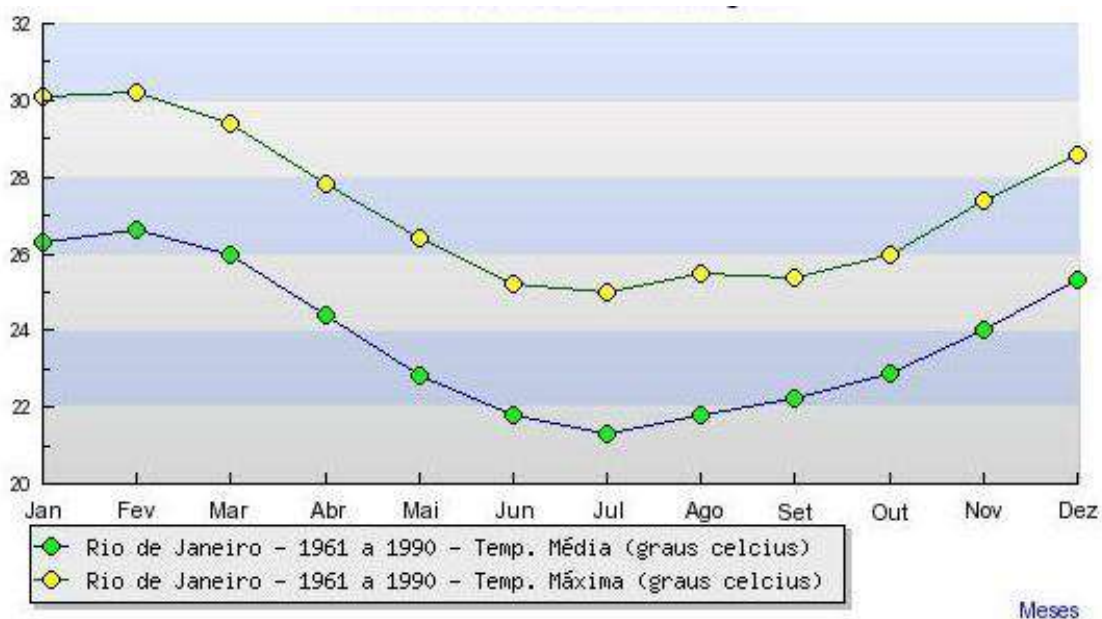


Figura 15: Temperaturas médias e máximas para a RMRJ (Normais Climatológicas 1961-1990, INMET)

Umidade do Ar

O clima tropical úmido do município de Duque de Caxias apresenta grande influência da maritimidade. O Oceano Atlântico desempenha um papel de poderoso regulador térmico, reduzindo as amplitudes térmicas anuais, e, ao mesmo tempo, fornecendo ao continente substancial suprimento de água para a baixa atmosfera (SILVA, 2008). No geral, a umidade relativa do ar apresenta pouca variação entre os meses do ano, em média 78%; todavia, vale destacar que a taxa de umidade relativa é maior nos meses mais quentes (verão), e menor no inverno.

Precipitação

É possível observar na Figura 16a precipitação acumulada mensal na estação meteorológica em Duque de Caxias em 2009. Verifica-se que o período chuvoso abrange os meses de fevereiro a abril, enquanto o período seco ficou concentrado entre os meses de maio a setembro.

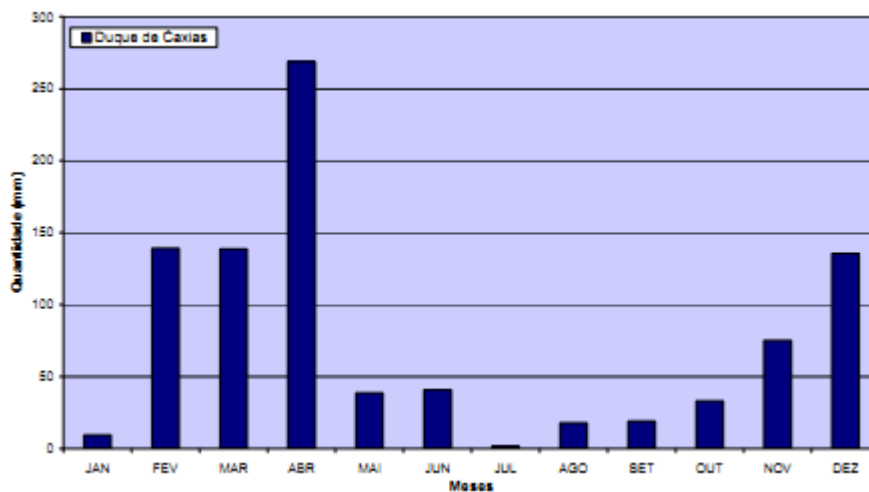


Figura 16: Precipitação acumulada mensal na estação de Duque de Caxias (INEA, 2009)

As condições de baixa umidade relativa e pouca precipitação corroboram para o agravamento de doenças respiratórias, pois a precipitação é um importante elemento meteorológico para a limpeza da atmosfera visto que as partículas de poluentes ou são condensadas ou retiradas da suspensão através das chuvas.

Vento

Nas cidades do Rio de Janeiro e Duque de Caxias, na maior parte do dia predominam os ventos do quadrante norte devido à Alta Subtropical do Atlântico Sul. Geralmente no final da manhã se estabelece um vento que sopra do mar, alcança sua intensidade máxima no começo da tarde, diminui progressivamente e cessa à noite. A intensidade deste vento, denominado brisa marítima, é maior em dias quentes, podendo ser fraca sob condições de nebulosidade (SILVA, 2008).

Segundo a PETROBRAS (2007), os ventos mais intensos ocorrem no mês de outubro/primavera (2,4 m/s), seguindo-se o mês de Janeiro/verão (2,2 m/s). Os mais fracos sopram nos meses de abril e julho (1,2 m/s no outono e inverno).

A partir da Rosa dos Ventos (Figura 17), constata-se que a direção dos ventos mais fortes encontra-se no quadrante Nordeste, fazendo com que a dispersão dos poluentes emitidos principalmente pela própria REDUC siga para o distrito de Xerém, onde se localiza a Reserva Biológica do Tinguá e a Área de Proteção Ambiental (APA) de Petrópolis, na Serra dos Órgãos. Portanto, além da preocupação com a saúde respiratória das comunidades em torno da REDUC, deve-se atentar para a poluição dos mananciais hídricos presentes nestas regiões a partir das precipitações das chuvas que incorporam os poluentes emitidos.

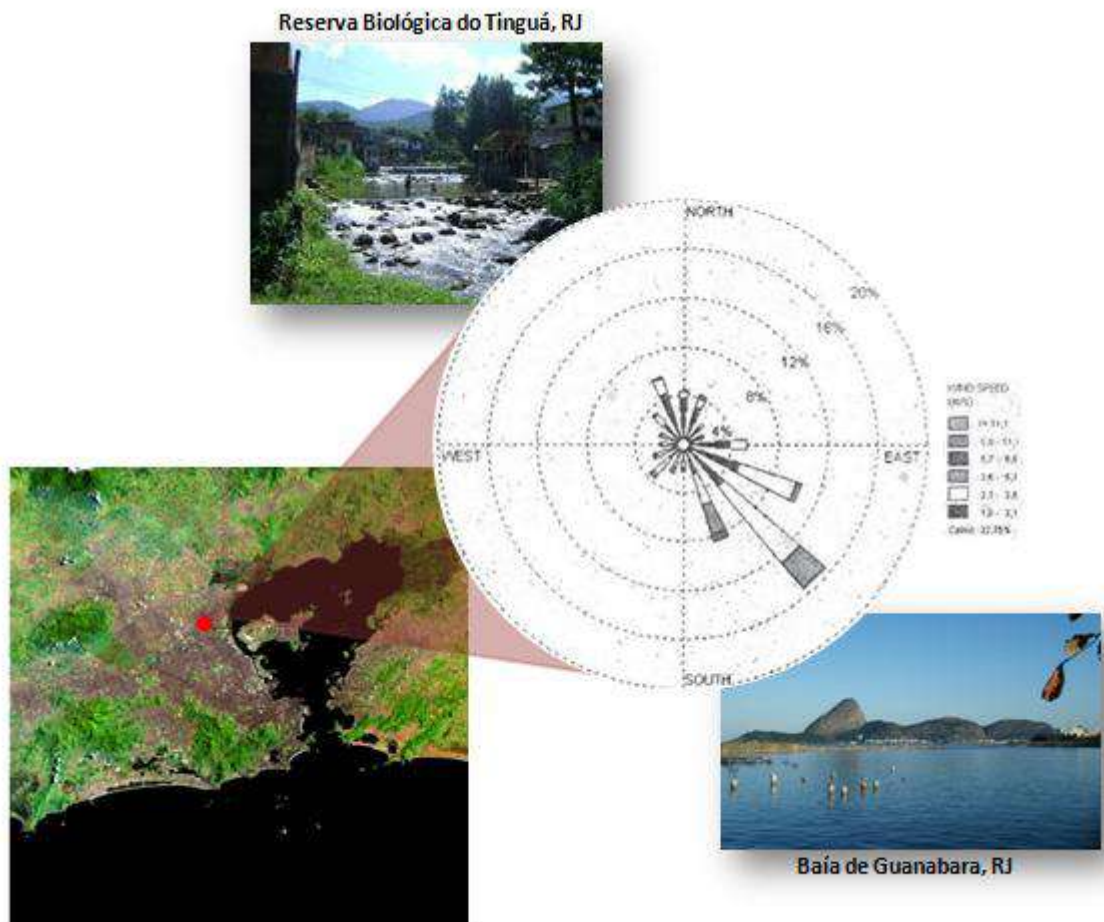


Figura 17: Rosa dos ventos na REDUC e áreas atingidas pelos poluentes atmosféricos (SODRÉ e FRAIFELD, 2010). Elaboração própria.

5.1.3.4 EMISSÕES PRIMÁRIAS HORÁRIAS: DETERMINAÇÃO DO CASO BASE

Para representar as condições atmosféricas presentes no local de estudo e permitir a reprodutibilidade das simulações, foi criado um modelo computacional, chamado de caso base, que representa um cenário típico para a REDUC. Para isso, foram utilizados os parâmetros meteorológicos e as concentrações médias horárias de CO, NO_x e O₃ de uma estação do INEA próxima a refinaria, medidos no mês de Janeiro de 2009. A Tabela 13 ilustra tais dados.

Tabela 13: Dados meteorológicos e concentrações médias horárias para o mês de Janeiro de 2009

Hora	Umidade (%)	Temperatura (°C)	CO (ppm)	Ozônio (ppb)	NO_x (ppb)
06:00	95,0	24,9	1,12	0,1	138,6
07:00	88,0	26,2	1,31	1,2	158,0
08:00	78,0	26,7	1,25	1,3	152,0
09:00	79,0	27,2	1,22	2,0	142,5
10:00	74,0	28,3	1,18	3,1	128,0
11:00	72,0	29,1	1,10	5,8	75,0
12:00	69,0	29,4	0,95	13,5	72,0
13:00	69,0	29,5	0,92	14,2	69,2
14:00	71,0	29,5	0,88	16,1	68,5
15:00	70,0	29,4	0,87	15,1	62,3
16:00	73,0	28,8	0,89	12,0	60,0
17:00	71,0	28,8	0,90	6,4	57,5
18:00	74,0	27,8	0,91	0,1	52,1

É importante ressaltar que as informações coletadas nesta estação não representam efetivamente as concentrações que são emitidas da REDUC. Fatores como a distância entre o local de monitoramento e a refinaria, em torno de 2,5 km (Figura 18) e o baixo fluxo de caminhões e carros que circulam na rua da estação, comparado ao da refinaria, corroboram a possibilidade de que os valores medidos estejam abaixo dos reais.

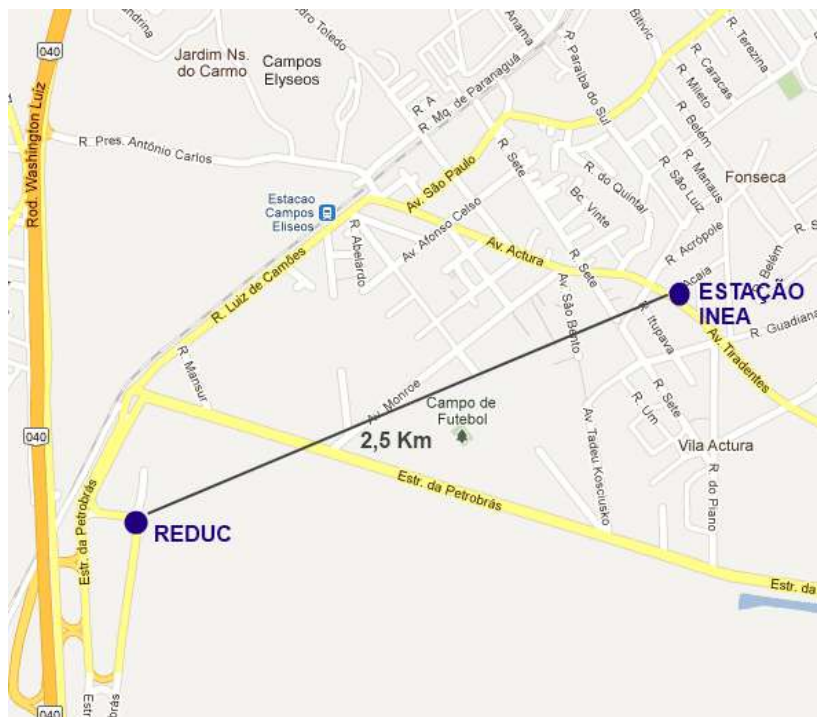


Figura 18: Distância entre a REDUC e a Estação de Monitoramento do INEA

A variação da altura da camada de mistura ao longo do dia foi estimada a partir da simulação da NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Esses dados descrevem a altura da camada de mistura a cada 3 horas. Como são necessários dados horários, foi feita uma interpolação spline dos dados faltantes a partir de um gráfico com os dados existentes. Esse gráfico apresentou uma curva polinomial e, com sua equação, pode-se determinar o dado de cada hora do dia (NOAA, 2009). As alturas da camada de mistura são mostradas na Tabela 14.

Inicialmente, foi simulado o cenário do estudo de caso a partir da concentração de COVs total apresentada anteriormente e com os dados da Tabela 13. As taxas de emissão de CO foram utilizadas como parâmetros de ajuste do modelo, ou seja, a concentração de CO calculada usando o modelo computacional foi comparada com a concentração medida na estação de monitoramento do INEA e ajustadas até a concordância dos dados simulados e experimentais para a validação do modelo.

Tabela 14: Valores estimados para a altura da camada de mistura para o mês de Janeiro de 2009 (NOAA, 2009)

Hora	Altura da camada de mistura (m)
06:00	450
07:00	560
08:00	610
09:00	680
10:00	880
11:00	1020
12:00	1030
13:00	950
14:00	920
15:00	850
16:00	780
17:00	600
18:00	520

O CO normalmente é usado como parâmetro de ajuste porque, em função da sua baixa reatividade, sua concentração é uma medida das emissões primárias, e, conseqüentemente, pouco afetada pelo mecanismo de reação (GUIMARÃES, 2009).

Após este ajuste, as emissões de NO_x e COV foram alteradas obedecendo à relação característica entre elas, como mostrado na Tabela 12.

5.2 DISPERSÃO DO OZÔNIO

Como dito anteriormente, o modelo de pluma gaussiana foi originalmente desenvolvido para uma fonte pontual, mas também pode ser aplicado a outros tipos de fontes de emissão. Estas fontes de emissão são comumente descritas como fontes de volume, linha ou área. Neste trabalho, considerou-se o modelo de área, pois não há emissão dos poluentes em uma única pluma, e sim, em um conjunto de plumas formadas em cada unidade de processo. Além disso, ao modelo de dispersão, foi adicionado um termo de reação que representa a decomposição do ozônio ao longo do tempo.

5.2.1 MODELO DE ÁREA COM REAÇÃO QUÍMICA

Essencialmente, uma fonte de largura x_1 na direção normal do vento pode ser usada para representar uma fonte de área como apresentado na Figura 19. A fonte de área (considerada grande o suficiente para ser infinita) é a soma de pequenas fontes de linha, cada uma com um fluxo $Q_a dx'$ por unidade de comprimento, onde a taxa de emissão é Q_a .

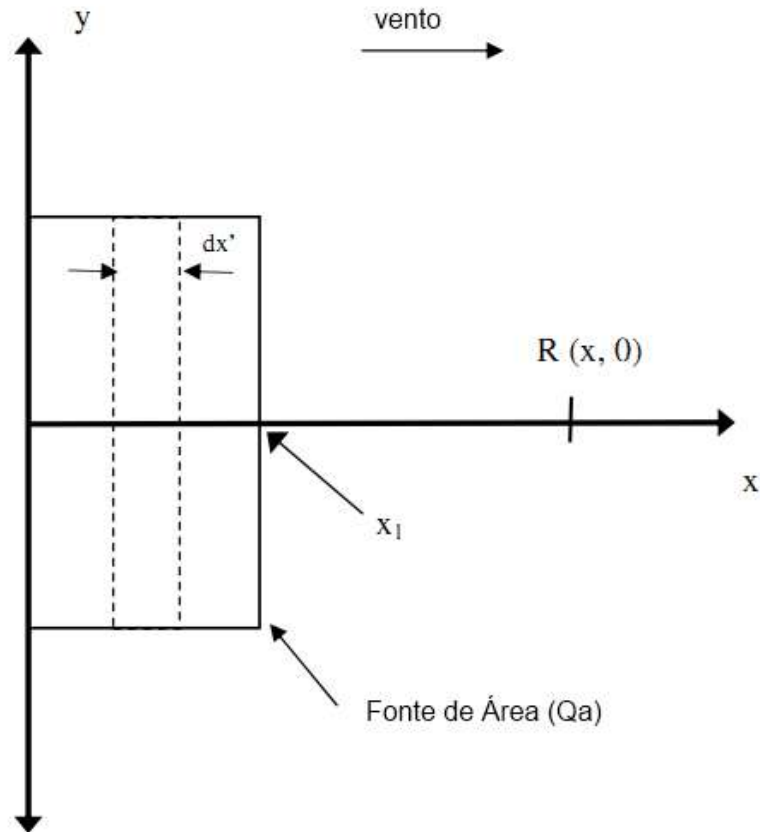


Figura 19: Representação esquemática do modelo de dispersão por área (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009)

A concentração do poluente, no nível do solo ($z=0$), é dada pela Equação 3:

$$C = \frac{Q_a}{\pi U} \int_{y'=-L/2}^{y'=L/2} \int_{x'=0}^{x'=x_1} \frac{\exp\left[-\frac{(y-y')^2}{2\sigma_y^2} - \frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right]}{\sigma_y \sigma_z} dx' dy' \quad (3)$$

Sendo

$$\sigma_y = \sigma_y(x - x') \text{ e } \sigma_z = \sigma_z(x - x')$$

Onde Q_a é a taxa de emissão ($\text{g/m}^2\text{s}$), $(y-y')$ é a distância da fonte (m), H é a altura da fonte (m) e U é a velocidade do vento (m/s) na direção da pluma.

Os coeficientes de dispersão nas direções y e z são dados pelas Equações 4 e 5:

$$\sigma_y = a(x - x')^b \quad (4)$$

$$\sigma_z = m(x - x')^n \quad (5)$$

Onde $(x-x')$ é a distância (m) e m e n são parâmetros adimensionais. Estes parâmetros são funções da estabilidade atmosférica e selecionados de acordo com a Tabela 15.

A solução da Equação 3 demanda um consumo elevado de tempo quando resolvida numericamente. Portanto, foi utilizada a simplificação desenvolvida por Calder (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009), apresentada na Equação 6.

$$C = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Q_a}{U} \int_0^{x_1} \sigma_z^{-1} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) dx' \quad (6)$$

Tabela 15: Constantes utilizadas para o cálculo dos coeficientes de dispersão (LASKARZEWSKA e MEHRVAR, 2009)

Classe de Dispersão	σ_y		σ_z (0,5-5 km)		σ_z (5-50 km)	
	a	b	m	N	m	n
A	0,3658	0,9031	$2,5 \times 10^{-4}$	2,125	-	-
B	0,2751	0,9031	$1,9 \times 10^{-4}$	1,6021	-	-
C	0,2089	0,9031	0,20	0,8543	0,5742	0,7160
D	0,1474	0,9031	0,30	0,6532	0,9605	0,5409
E	0,1046	0,9031	0,40	0,6021	2,1250	0,3979
F	0,0722	0,9031	0,20	0,602	2,1820	0,3310

Para que o modelo gaussiano de área represente a dispersão do ozônio e, por conseguinte, a sua decomposição, é adicionado um termo de reação. Neste caso, a concentração do poluente (Equação 3) é multiplicada por um termo de decaimento D , obtendo-se a Equação 7.

$$C = D \frac{Q_a}{\pi U} \int_{y'=-L/2}^{y'=L/2} \int_{x'=0}^{x'=x_1} \frac{\exp \left[-\frac{(y-y')^2}{2\sigma_y^2} - \frac{H^2}{2\sigma_z^2} \right]}{\sigma_y \sigma_z} dx' dy' , \quad (7)$$

em que

$$D = \exp \left(-\psi \frac{x}{U} \right) \quad \psi = \frac{0,693}{T_{1/2}} , \quad (8)$$

onde D é o termo de decaimento, representado pela Equação 8 e $T_{1/2}$ é a meia-vida do poluente (s^{-1}).

Cabe ressaltar que a Equação 7 fornece uma concentração média do poluente emitido em função de y (Figura 19) no nível do solo ($z=0$). Além disso, como σ_y e σ_z são funções de x' , a integral não possui solução analítica, logo, utilizou-se o programa Matlab para obtenção da solução numérica.

A equação simplificada adicionado o termo de decaimento é mostrada na Equação 9:

$$C = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Q_a}{U} D \int_0^{x_1} \sigma_z^{-1} \exp \left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2} \right) dx' \quad (9)$$

5.2.2 CONSIDERAÇÕES

5.2.2.1 CONDIÇÕES DE CONTORNO

As condições de contorno da Equação 7 são dadas pela largura (L) e comprimento (x_1) da área de emissão. Desta forma, a REDUC foi simplificada representada por um retângulo de largura 2,5 km e comprimento 6,0 km, representando os 13 km² de sua área total.

5.2.2.2 ALTURA DA FONTE

Neste trabalho, a altura da fonte foi considerada zero ($H=0$) visto que não foram encontrados dados referentes às alturas dos diversos equipamentos que emitem os COVs. Entretanto, esta é uma aproximação razoável, pois poucos equipamentos na refinaria têm altura considerável como *flare* se colunas, por exemplo.

5.2.2.3 ESTABILIDADE TÉRMICA E VELOCIDADE DO VENTO

A classe de dispersão, como apresentado na Tabela 2, é função da velocidade do vento, da intensidade da radiação solar e da nebulosidade. A classe de estabilidade foi escolhida baseando-se na Tabela 15 para distâncias de 5 a 50 km. Para a velocidade do vento considerada na simulação, 2,2 m/s, típica do mês de Janeiro, não havia dados disponíveis para os parâmetros m e n para as classes A e B. Portanto, considerou-se a classe de estabilidade C que equivale a um dia de radiação solar baixa e velocidade do vento entre 2-3 m/s.

5.2.2.4 VAZÃO DE OZÔNIO

Para a determinação do fluxo de ozônio (Q_a), foi considerado que cada molécula de COV emitida resulta em um acúmulo de uma molécula de ozônio e, portanto, o fluxo de ozônio liberado é proporcional à vazão liberada de COVs (Equação 10). Para transformar esta grandeza em fluxo, basta dividir a vazão de ozônio pela área de emissão que, neste caso, trata-se dos 13 km² da REDUC. A concentração de ozônio é retirada do modelo computacional OZIPR e a concentração de COVs total foi estimada como sendo 0,219 ppm.

$$Q_a = \frac{1}{\text{Área REDUC}} * \frac{C_{\text{ozônio na fonte}}}{C_{\text{total de COV na fonte}}} * Q_{\text{COVs}} \quad (10)$$

A vazão de COVs liberada pode ser determinada a partir dos fatores de emissão (EPA, 1995) e da produção total da refinaria (Equação 11). A produção total representa a capacidade de refino da mesma, 38.500m³/dia de petróleo cru.

$$Q_{\text{COVs}} = \text{fator de emissão} \times \text{produção da refinaria} \quad (11)$$

Estes fatores de emissão representam o quanto é emitido de hidrocarbonetos para cada processo de refino. A Tabela 16 apresenta alguns fatores e a vazão de hidrocarbonetos emitida. É importante ressaltar que devido à carência de dados, foram considerados apenas o sistema de *blowdown* e de destilação a vácuo que utilizam a carga da refinaria/ capacidade de refino como dado de entrada para o cálculo do fator de emissão. Entretanto, esta simplificação não remete a erros significantes visto que estes processos estão entre os que mais emitem COVs (Tabela 6).

Tabela 16: Fatores de emissão para uma refinaria (EPA, 1995)

	Processo	Fator de emissão¹	Vazão de COVs (kg/dia)
FCC	Sem controle (kg/m ³ de carga)	0,62	-
	Com precipitador eletrostatico e aquecedor CO (kg/m ³ de carga)	Neg	-
TCC	(kg/m ³ de carga)	0,25	-
Unidade de coqueamento	Sem controle (kg/m ³ de carga)	ND	-
	Com precipitador eletrostatico e aquecedor CO (kg/m ³ de carga)	Neg	-
Sistemas de Blowdown	Sem controle (kg/m ³ de carga da refinaria)	1,65	63.347,13
	Com sistema de recuperação de vapor e flare (kg/m ³ de carga da refinaria)	0,00	76,23
Turbinas a gás	kg/1000 m ³ de gás queimado	0,28	-
Condensadores de Colunas de Destilação à Vácuo	Sem controle (kg/m ³ carga do vácuo)	0,14	1.921,00
	Com controle (kg/m ³ carga do vácuo)	Neg	Neg
TOTAL²			65.268

⁽¹⁾ Considera todos os compostos orgânicos voláteis não metânicos

⁽²⁾ Para o cálculo da vazão de COVs total considerou o pior cenário, ou seja, o que engloba os processos sem controle.

Neg= Negligenciável

ND= Dado não disponível

5.2.2.5 TERMO DE DECAIMENTO

O termo de decaimento está diretamente ligado ao tempo de meia-vida do ozônio. Usualmente, seu tempo de meia-vida é de 15 minutos em áreas abertas, aumentando com a diminuição da temperatura e umidade relativa (ECO SENSORS INC, 2012).

5.2.2.6 DISTÂNCIAS ADOTADAS

Com o intuito de calcular a concentração de ozônio que chega às comunidades vizinhas à REDUC, é necessário fornecer as distâncias entre estas localidades e a refinaria. Na Figura 20 é apresentado um mapa com as comunidades estudadas e na Tabela 17 suas respectivas distâncias.

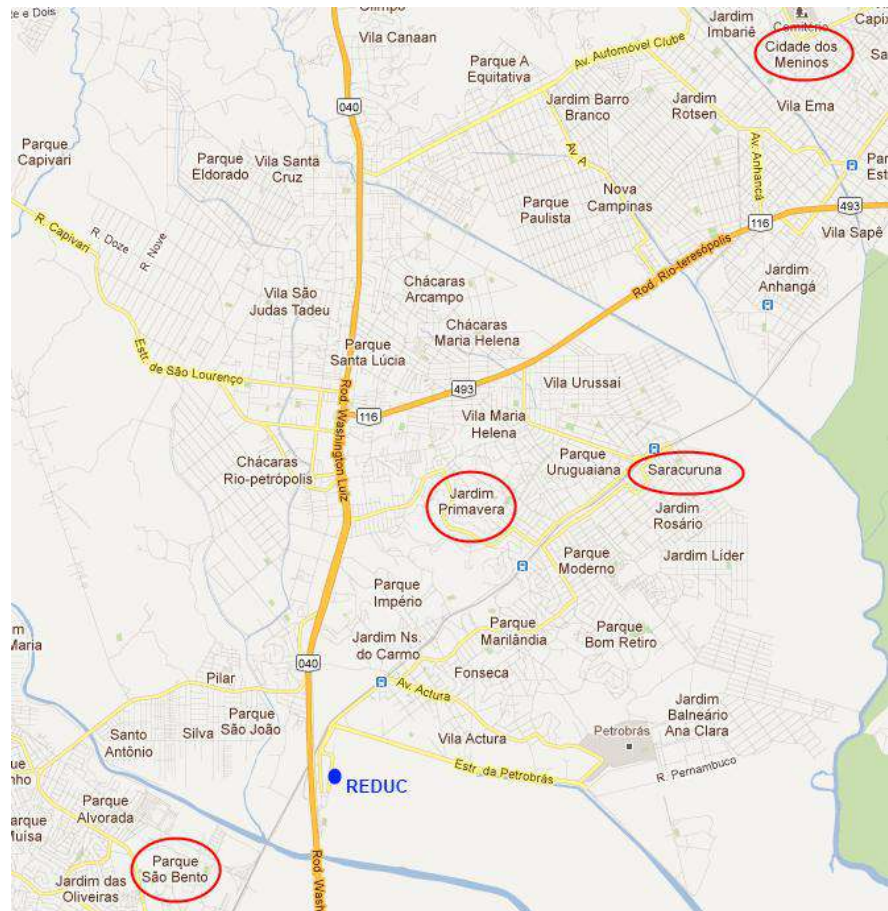


Figura 20: Comunidades estudadas para o cálculo da concentração de ozônio emitida pela REDUC

Tabela 17: Distâncias da REDUC às comunidades vizinhas

Comunidades	Distâncias (m)	
	X	y
Parque São Bento	6210	3960
Jardim Primavera	7060	13000
Saracuruna	14220	12200
Cidade dos Meninos	21400	28520

6 RESULTADOS

6.1 RESULTADOS DO CASO BASE

Nas Figura 21 21, 22 e 23 são comparados os valores calculados para as concentrações de CO, NO_x e O₃ com o modelo OZIPR, respectivamente, com os dados experimentais obtidos na Estação de Monitoramento do INEA próximo à REDUC. Considerando que os valores medidos são valores médios para um mês e que a amplitude dos dados de concentração para vários dias é geralmente muito grande, o ajuste pode ser considerado satisfatório.

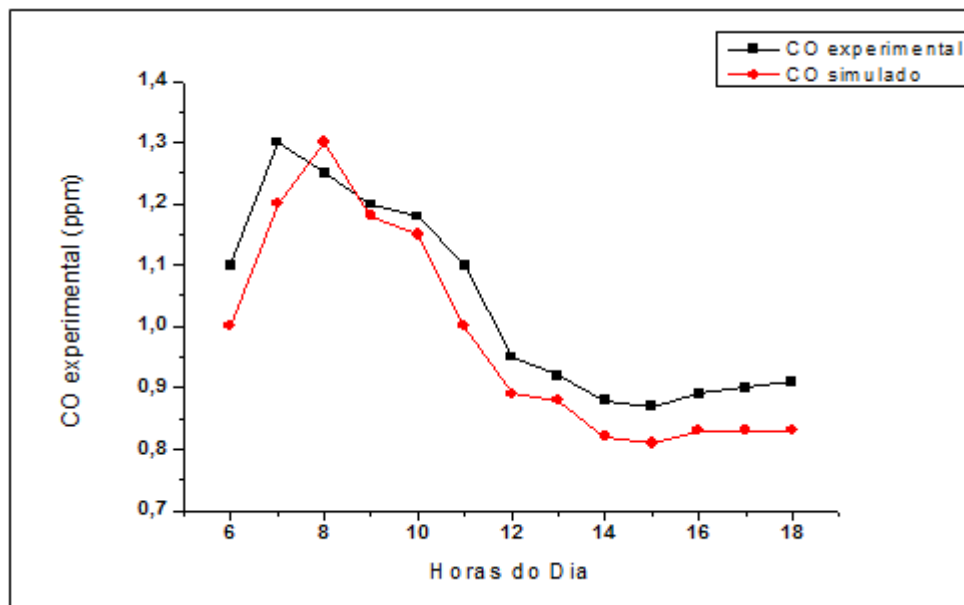


Figura 21: Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no mês de janeiro de 2009, na estação do INEA próximo a REDUC.

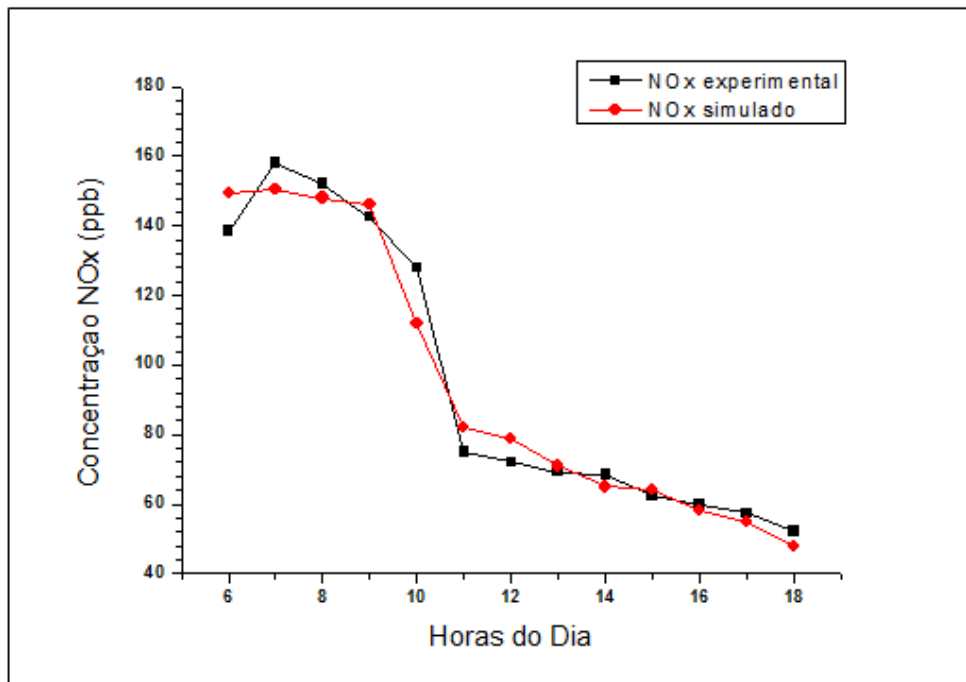


Figura 22: Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no mês de janeiro de 2009, na estação do INEA próximo à REDUC.

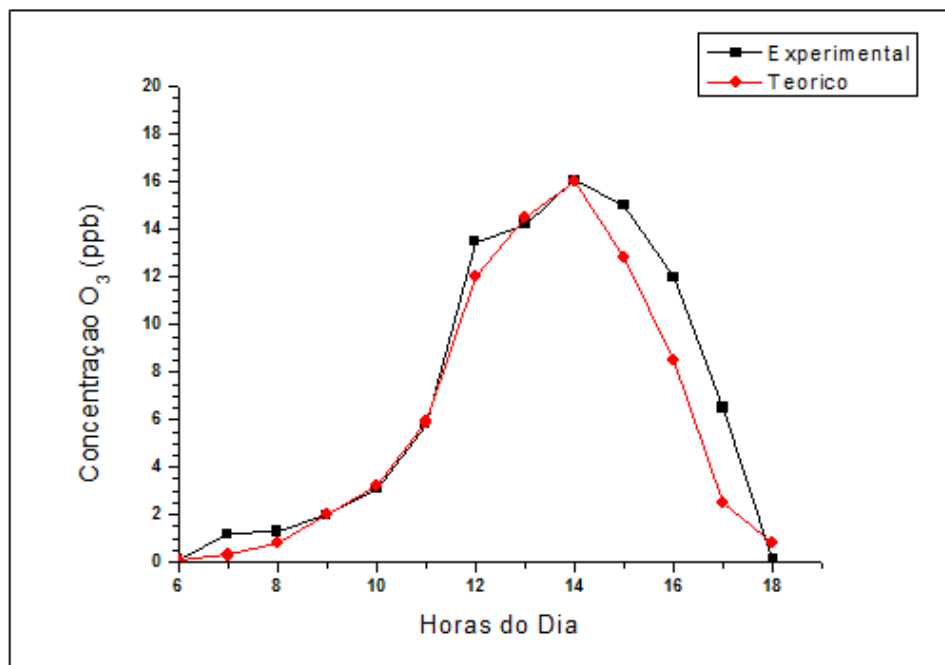


Figura 23: Comparação dos valores simulados para a concentração de ozônio para o caso base com os valores médios experimentais obtidos, no mês de janeiro de 2009, na Estação do INEA próximo à REDUC.

As concentrações de ozônio simuladas para o caso base na REDUC são mostradas na Figura 23, e reproduzem quali e quantitativamente os resultados experimentais para a maioria dos horários. O valor máximo de 16,0 ppb, obtido às 14:00 horas, está em acordo com o valor medido de 16,1 ppb mostrado na Tabela 13.

6.2 GRÁFICO DA ISOPLETA DO OZÔNIO

Após realizar os ajustes para o caso base, foram feitas duas simulações para se obter o máximo da concentração de ozônio para dois casos.

Primeiramente, simulou-se uma situação real (situação 1), considerando-se uma região próxima à estação de monitoramento da REDUC, e com uma concentração máxima de ozônio de 16,0 ppb para as concentrações máximas medidas de COVs e NO_x de 0,219 ppm e 158,2 ppb, respectivamente.

Em seguida, simulou-se uma situação hipotética (situação 2), mas possível de ocorrer, uma vez que se espera que a concentração de COVs emitida na refinaria seja elevada. Supondo que a concentração máxima de COVs na refinaria seja de 1,9 ppm e mantendo-se a concentração máxima de NO_x no valor de 158,0 ppb, obteve-se uma concentração de ozônio de 65,0 ppb. Um aumento aproximado de 300% na formação do ozônio. Estas simulações estão representadas no gráfico da isopleta na Figura 24.

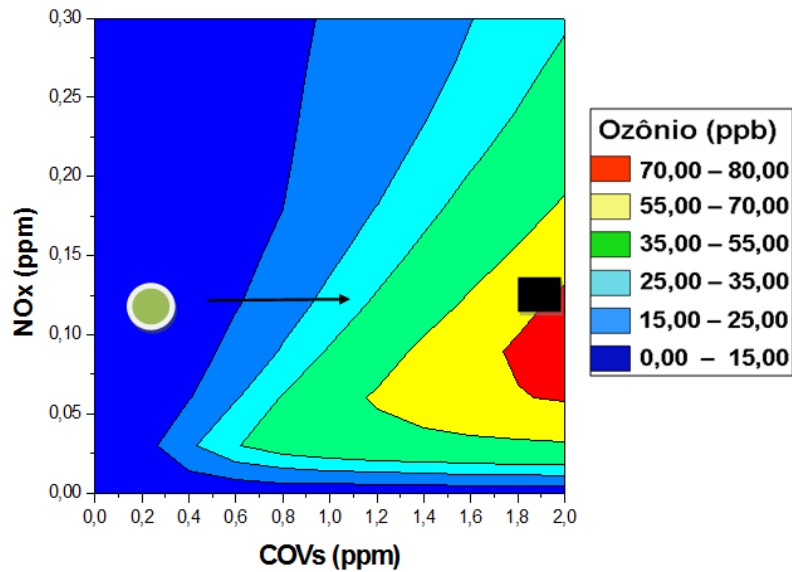


Figura 24: – Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações máximas de COVs e NO_x, para o caso base da REDUC, ajustado para janeiro de 2009. A região com um círculo situa-se num local próximo à REDUC (situação1) e a região com um retângulo situa a própria refinaria (situação2).

Podemos verificar a partir do gráfico da isopleta que a região circular representa a situação 1 e a região retangular a situação 2. Verifica-se que a taxa de formação de ozônio varia com a concentração de COVs, ou seja, um aumento na produção de COVs em uma atmosfera controlada por NO_x pode provocar uma grande alteração na formação do ozônio.

6.3 RESULTADOS OBTIDOS APÓS VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS METEOROLÓGICOS

Nas Figura 25 25, 26 e 27 estão representadas as contribuições dos parâmetros meteorológicos na formação dos principais poluentes secundários, calculadas através do OZIPR. Além do ozônio, o poluente de estudo neste trabalho, foram avaliadas as formações de outros poluentes secundários tais como monóxido de carbono, acetaldeído e nitrato de peroxiacil (PAN).

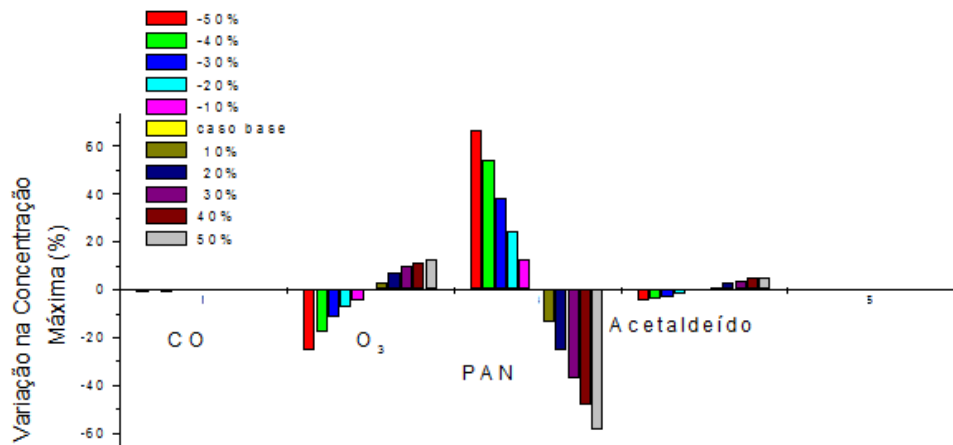


Figura 25: Efeito da temperatura na formação dos poluentes secundários.

Podemos observar, a partir da Figura 25, que aumentando ou diminuindo a temperatura praticamente não ocorre variação na concentração do monóxido de carbono, mas o aumento da temperatura provoca aumento da concentração do ozônio e de acetaldeído, e a diminuição da concentração do Nitrato de Peroxiacil (PAN). A diminuição da temperatura reduz a formação de ozônio e acetaldeído e aumenta a formação do PAN.

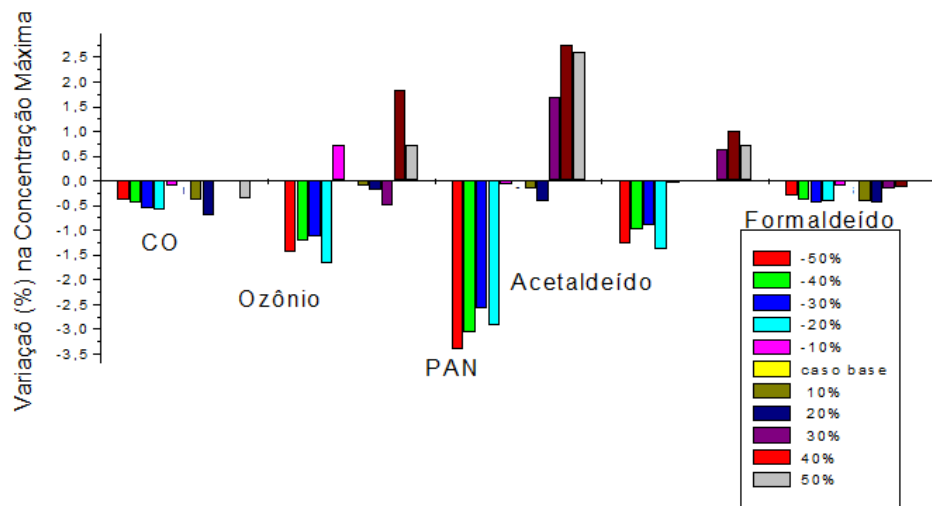


Figura 26: Efeito da umidade do ar na formação dos poluentes secundários.

Podemos observar, a partir da Figura 26, que aumentando a umidade do ar há um aumento na concentração do ozônio, PAN e acetaldeído. Diminuindo a umidade do ar, ocorrerá uma diminuição da formação do CO e do formaldeído.

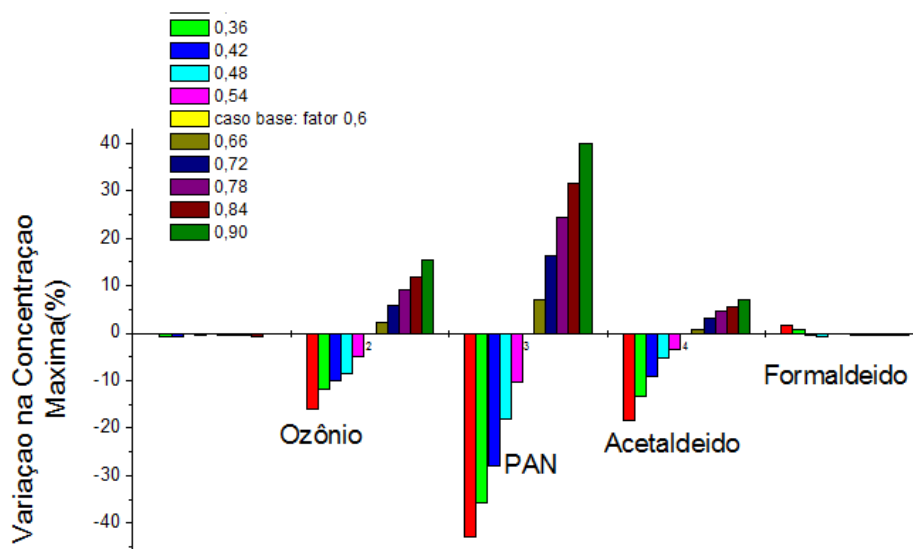


Figura 27: Efeito do fluxo solar na formação dos poluentes secundários.

Podemos observar a partir da Figura 27 que, aumentando o fluxo solar, ocorre aumento na formação do ozônio, PAN e acetaldeído, e diminuindo o fluxo solar, a formação desses compostos diminui também. Esta observação está de acordo com a Figura 23, que mostra um pico na concentração de ozônio após o meio-dia. As concentrações de CO e formaldeído, neste caso, praticamente não variaram.

6.4 RESULTADOS DA DISPERSÃO DE OZÔNIO

Para analisar a dispersão do ozônio emitido na REDUC nas comunidades vizinhas, utilizou-se a Equação 9, as distâncias determinadas na Tabela 17, a concentração máxima de ozônio estimada no OZIPR (16,1 ppb às 14:00 horas), bem como as outras considerações admitidas na metodologia. Como esperado, as comunidades mais próximas apresentaram um valor mais elevado de concentração de ozônio, conforme mostrado na Tabela 18.

Tabela 18: Concentrações de ozônio encontradas após a dispersão do mesmo.

	Concentração de ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Contribuição para o alcance do limite na legislação
Parque São Bento	7,9785	4,987%
Jardim Primavera	4,1417	2,589%
Saracuruna	0,14273	0,089%
Cidade dos Meninos	0,00838	0,005%

É possível constatar que o valor de concentração de ozônio encontra-se abaixo do limite legislado pelo CONAMA ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em todas as localidades estudadas. É importante salientar que neste trabalho considerou-se apenas a emissão presente nas unidades de processo da REDUC. Tanques de armazenamento, emissões fugitivas em válvulas de alívio, flanges e emissões oriundas de aquecedores de processo e caldeiras não foram levadas em conta. Além disso, a emissão das empresas atraídas pela REDUC e as atividades de carga e descarga de caminhões, por exemplo, que também contribuem para o aumento de ozônio, não foram levadas em consideração. Além disto, há as emissões oriundas da rodovia BR-040, que é próxima a estas comunidades, mas que não foi considerada neste estudo.

Em todas as localidades, a contribuição da emissão de COVs para a formação de ozônio é pequena, portanto, apenas as emissões nas unidades de processo não são suficientes para causar danos às comunidades.

Para se analisar a influência da concentração de ozônio nestes locais com o seu tempo de meia-vida na atmosfera local, foram realizadas algumas simulações de dispersão variando-se este parâmetro. A escolha dos valores se deu a partir de temperaturas que podem ser encontradas em situações reais na região. A Tabela 19 apresenta alguns tempos de meia-vida do ozônio para algumas temperaturas. Nota-se que quanto maior a temperatura, menor é o tempo para que a concentração do ozônio alcance a metade. Ou seja, as reações que provocam a degradação do ozônio na atmosfera são mais rápidas (apesar de sua formação também ser mais rápida, segundo o resultado mostrado na Figura 25).

Tabela 19: Tempo de meia-vida do ozônio em relação à temperatura (MKS, 2004)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)
15	30
20	20
25	15
30	12
35	8

A variação da concentração de ozônio com a variação do tempo de meia-vida, no Parque São Bento e no Jardim Primavera, é apresentada na Figura 28. É possível verificar o aumento da concentração de ozônio à medida que aumenta o tempo de meia-vida do mesmo. Este resultado é esperado, pois, como dito anteriormente, quanto maior o tempo de meia-vida, mais tempo levará para que sua concentração alcance a metade, portanto o mesmo se mantém íntegro por mais tempo.

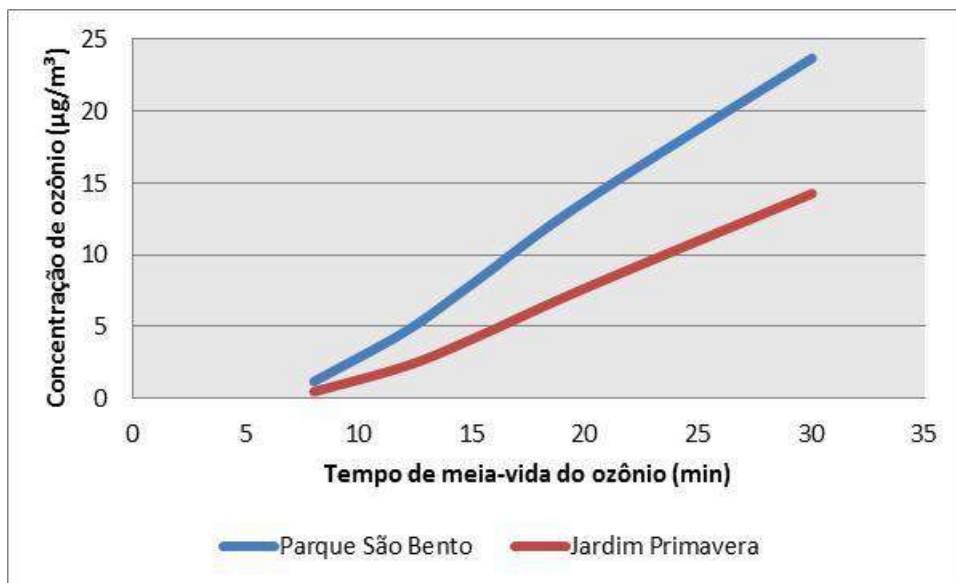


Figura 28: Variação do tempo de meia vida para o Parque São Bento e Jardim Primavera.

No Parque São Bento e Jardim Primavera, a concentração máxima de ozônio prevista em legislação ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) só seria atingida caso o tempo de meia-vida ultrapassasse os 30 minutos. Como o tempo de meia-vida de 30 minutos corresponde a uma temperatura de 15°C conclui-se que, para tempos ainda maiores, a temperatura correspondente não estará condizente com o cenário tropical que temos nesta localidade. O mesmo ocorre para Saracuruna e a Cidade dos Meninos, como apresentado na Figura 29.

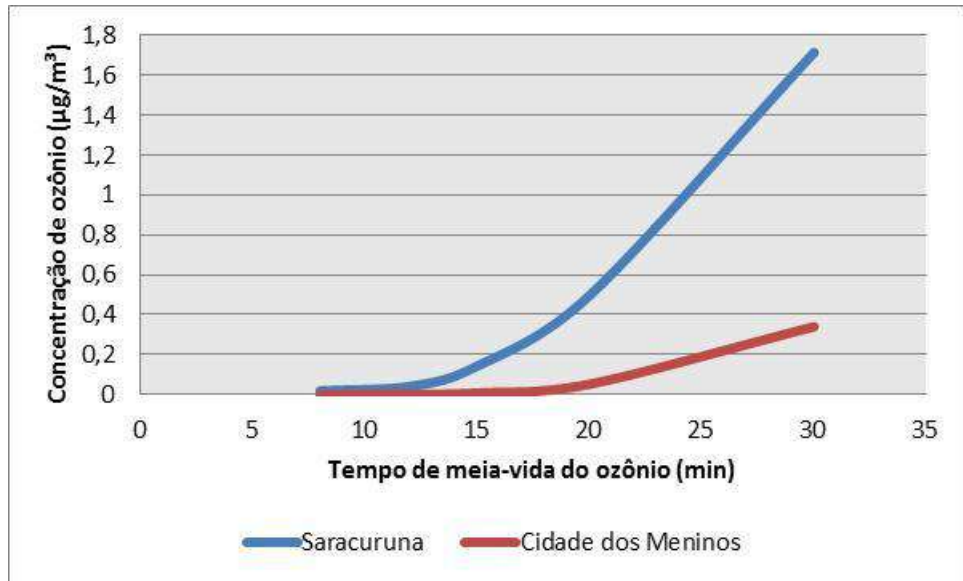


Figura 29: Variação do tempo de meia vida para Saracuruna e Cidade dos Meninos.

7 CONCLUSÕES

Com bases nos resultados encontrados no presente trabalho, pode-se concluir que:

- As simulações com o modelo OZIPR mostraram-se satisfatórias, sendo possível realizar a variação dos parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade do ar e fluxo solar) e, com isso, avaliar a formação de ozônio e de outros poluentes secundários que podem estar presentes no cenário estudado.
- O aumento da temperatura provoca aumento da formação de ozônio e acetaldeído, enquanto que para o PAN observa-se a sua diminuição. Já a formação de monóxido de carbono não é sensível à mudança de temperatura. De uma forma geral, para o aumento da umidade do ar nota-se um aumento na formação de ozônio, PAN e acetaldeído. No caso do formaldeído e monóxido de carbono o comportamento é inverso. Analogamente, os poluentes ozônio, PAN e acetaldeído variam proporcionalmente à variação do fluxo solar, ao passo que o CO e o formaldeído não apresentam variação.
- O gráfico da isopleta do ozônio indica que, para uma atmosfera controlada por NO_x, quanto maior a proximidade à refinaria, maior é a concentração de COVs e, conseqüentemente, um aumento na concentração de ozônio pode ser verificado.
- A análise da dispersão evidenciou que nas comunidades Parque São Bento, Jardim Primavera, Saracuruna e Cidade dos Meninos, a concentração de ozônio encontrada por este estudo não contribui diretamente para uma diminuição da qualidade do ar.
- O aumento da concentração de ozônio está diretamente ligado ao aumento do tempo de meia-vida do mesmo. Além disso, como o tempo de meia-vida é influenciado pela temperatura, esta conclusão pode ser estendida a demais refinarias e pólos industriais brasileiros.
- Provavelmente, as concentrações de ozônio dispersas nas localidades estudadas são maiores, visto que neste trabalho não foram abordadas as emissões oriundas de empresas vizinhas à REDUC e de fontes móveis que possuem fluxo intenso naquela região. Uma vez que a REDUC não é a única responsável pela emissão de ozônio, pode-se concluir que a reportagem apresentada em "O Globo" mostra corretamente os efeitos do ozônio percebidos pela população, mas que concentra na REDUC a responsabilidade por esta emissão, o que não é estritamente correto.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver medidas de controle de emissão de COVs bem como NO_x para que haja uma redução na formação de ozônio.
- Estender o modelo de previsão numérica para outros pólos industriais, de forma a avaliar os impactos ambientais e riscos à sociedade atingida pelas suas atividades.
- Avaliar a influência de outros poluentes emitidos pelas refinarias que venham a corroborar com a diminuição da qualidade do ar.
- Estudar como a redução das emissões de COVs reduziria a emissão de ozônio, e qual seria o custo de se implantarem as políticas de redução destas emissões de COVs. Seria possível, através desta análise, otimizar a redução das emissões para que se atendam níveis satisfatórios da concentração dos poluentes na atmosfera, pelo menor custo possível. É interesse também avaliar os custos relacionados à saúde, os mais importantes do ponto de vista ambiental.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. *Processos de Refinação- Curso de Formação de Operadores de Refinaria*, Petrobras, Rio de Janeiro, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- 2010*, ANP, Rio de Janeiro, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, *Petróleo e Derivados*, 2009. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 Dezembro 2011.

APOSTILA PETROBRAS, *Processamento Primário de Petróleo/Noções de Processo de Refino*. Disponível em <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/processamento_primario.pdf>. Acesso em 10 Janeiro 2012.

ASSOCIAÇÃO DAS EMPRESAS DE CAMPOS ELÍSEOS, *Plano de Gestão da Qualidade do Ar do Pólo Petroquímico do Rio de Janeiro. Relatório Final*, março 2009. Acesso não disponível.

BAIRD, C., *Environmental Chemistry*. 4 ed. New York, W.H. Freeman and Company, 1998.

BBC NEWS, Disponível em <http://www.bbc.co.uk/news/world-us-canada-14771354>. Acesso em: 27 Dezembro 2011.

CÂMARA MUNICIPAL DO RIO DE JANEIRO, *Plano Diretor da Cidade*. Disponível em <<http://www.camara.rj.gov.br/control.php?m1=legislacao&m2=plandircid&url=http://www.camara.rj.gov.br/planodiretor/indexplano.php>>. Acesso em 04 Janeiro 2012.

CAMMAROTA, M. C. Notas de Aula da disciplina EQB-485 – Engenharia do Meio Ambiente, Escola de Química/UFRJ, 2010.\

CETIN, E. *et al.*, 2003, “Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery”, *The Science of the Total Environment*, v. 312, pp. 103-112.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>>. Acesso em: 29 Dezembro 2011.

CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F. *Chemical Process Safety : Fundamentals with Applications*. 2nd, ed. Prentice Hall PTR, New Jersey, 2001.

ECO SENSORS INC, *Useful Ozone Conversion Factors*. Disponível em: <<http://www.ecosensors.com/MO-101.pdf>>. Acesso em 24 Janeiro 2012.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ozone/>>. Acesso em: 27 Dezembro 2011.

EPA-OFFICE OF AIR QUALITY, PLANNING AND STANDARDS, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP-42, Volume I: Stationary Point and Area Sources*, Washington, D.C., 5 ed., EPA, 1995.

FREUDENRICH, C. *Como funciona a poluição do ozônio*. Disponível em: <<http://ambiente.hsw.uol.com.br/poluicao-do-ozonio2.htm>>. Acesso em: 28 Dezembro 2011.

GERY, M. , CROUSE, R.R., *User's Guide for Executing OZIPR*, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., EPA- 9D2196NASA, 1990.

GOOGLE. Disponível em: <<http://maps.google.com.br/>>. Acesso em 02 Janeiro 2012.

GUIMARÃES, C.S., *Formação de ozônio e reatividade dos compostos orgânicos voláteis emitidos por aeronaves*. Dissertação de M.Sc., Instituto de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

GUIMARÃES, C.S., *Caracterização das emissões de compostos orgânicos voláteis na área de taxiamento de três aeroportos brasileiros*. Tese de D.Sc., Instituto de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

GUIMARÃES, C. S. *Notas de Aula da Disciplina EQB-485 – Engenharia do Meio Ambiente*, Escola de Química/UFRJ, 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA-INMET. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/pg_automaticas.php>. Acesso em 14 Janeiro 2012.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE, *Relatório Anual da Qualidade do Ar do Rio de Janeiro-2009*, INEA, Rio de Janeiro, 2010.

LASKARZEWSKA, B, MEHRVAR, M. “Atmospheric Chemistry in Existing Air Atmospheric Dispersion Models and Their Applications: Trends, Advances and Future in Urban Areas in Ontario, Canada and in Other Areas of the World”. *International Journal of Engineering*, v. 3, n. 1, pp. 21-57, 2009.

LEES, F. P. *Lee’s Loss Prevention in the Process Industries*. 3rd ed. Elsevier, 2005.

MARIANO, J.B., *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

MARTINS, L. D., 2006. *Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo*. Tese de D.Sc., Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

MKS POWER & REACTIVE GAS GmbH, *Ozone Data and Conversion Tables*. Disponível em <<http://www.mksinst.com/docs/UR/astexozonedata.pdf>>. Acesso em 04 Fevereiro 2012.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. Disponível em <www.noaa.gov>. Acesso em 01 Fevereiro 2012.

O GLOBO, *Gás Nocivo aos Pulmões está 150 vezes acima do limite na área da Reduc*. Disponível em <<http://extra.globo.com/noticias/rio/gas-nocivo-aos-pulmoes-esta-150-vezes-acima-do-limite-na-area-da-reduc-329078.html>>. Acesso em 03 Janeiro 2012.

PETROBRAS, Principais Operações. Disponível em :<<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/>> . Acesso em 28 Abril 2011.

PETROBRAS, *Gasoduto Japeri-REDUC-Relatório de Impacto Ambiental*, Abril, 2007.

PFLUCK, C. E. F., 2010. *Simulação Fluidodinâmica da Dispersão de Poluentes na Atmosfera*. Tese de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA 2020 – PDE. Ministério de Minas e Energia. Brasília, MME/EPE, 2011.

PRAXAIR MATERIAL SAFETY DATA SHEET. *Ozonefromair*. Disponível em <<http://www.middlesexgases.com/pdf/msds/p6219a.pdf>>. Acesso em 26 dezembro 2011.

RAULINO, S.F., *Construções sociais da vizinhança: temor e consentimento nas representações dos efeitos de proximidade entre grandes empreendimentos industriais e populações residentes*. Tese de D.Sc., Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano e Regional/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, A.T.A., 2008, *Aspectos meteorológicos e balanço hídrico em um aterro de resíduos sólidos urbanos*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SODRÉ, F., FRAIFELD, F., “Dinâmica Atmosférica e Saúde Respiratória em Duque de Caxias, Rio de Janeiro”, *Territorium 17*, pp. 45-55, 2010.

TIWARY, A.; COLLS, J. *Air Pollution: Measurement, Modelling and Mitigation*. 3rd ed. Routledge, 2010.

UFSC – *A Camada de Ozônio e a Toxicologia Ambiental*. Trabalho de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, Maio 2006.

VALLERO, D. A. *Fundamentals of Air Pollution*. 4th ed. Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2008.

APÊNDICE 1

Memória de cálculo utilizada no programa Matlab para o cálculo da dispersão de ozônio

```
% _____MODELO DE DISPERSÃO SIMPLIFICADO_____

%Autoras: Debora Andrade e Ana Beatriz Fonseca
%Data da última modificação: 04/02/2012

clc, clearall

%Variáveis globais (podem ser lidas pela function)

global x
global y
global H
global m
global n

% _____Variáveis do modelo de dispersão_____

Cozonio=0.0161; %concentração de ozônio na fonte calculada no OZIPR (ppm)
Ctotal_cov= 0.219; % concentração total de COVs na fonte (ppm)
areaREDUC= 13000000; % m2
Qcov= 755.42; %vazão de COVs total (g/s)
Qa= ((Cozonio/Ctotal_cov)*Qcov)/areaREDUC; %vazão de ozônio (g/m2s)
H=0; %altura da fonte (m)
u=2.2; % velocidade do vento (m/s)

% _____Distancias entre a REDUC e as comunidades (em metros)_____

%Parque São Bento
x = 6210;
y = 3960;

% Jardim Primavera
%x = 7060;
%y = 13000;

% Saracuruna
%x = 14220;
%y = 12200;

% Cidade dos Meninos

%x = 21400;
%y = 28520;

% _____ Termo de decaimento do ozônio _____

Tmeiavida=15*60; % em (segundos)-1
```

```
fi= 0.693/Tmeiavida;  
D=exp(-fi*x/u)
```

```
% _____ Determinação do sigma _____
```

```
% Classe de dispersão adotada: C
```

```
% Parametros para o cálculo do sigma y e z
```

```
m=0.5742;
```

```
n=0.7160;
```

```
%Sendo:
```

```
%sigma_y=a*((x-xlinha)^b);
```

```
%sigma_z=m*((x-xlinha)^n);
```

```
%sigmaY=sigma_y*(x-xlinha);
```

```
%sigmaZ=sigma_z*(x-xlinha);
```

```
% _____ Condições de contorno _____
```

```
L= 2500; % (m)
```

```
x1 = 6000; % (m)
```

```
xmin= 0; % (m)
```

```
xmax= x1; % (m)
```

```
%ymin= -L/2;
```

```
%ymax= L/2;
```

```
% _____ Resolução da Integral Simples _____
```

```
tol = 1.0e-6;
```

```
q= quad('integralsimples',xmin, xmax,tol)
```

```
% _____ Determinação da concentração de ozônio _____
```

```
disp('Concentração de O3:')
```

```
conc_ozoniofinal= D*((sqrt(2.0/pi))* (Qa/u))*q %g/m3
```

```
% _____ Conversão para ppm _____
```

```
disp('Concentração de O3 em ppm:')
```

```
conc_ozoniofinal_ppm=(conc_ozoniofinal*1000000)/1963.2
```

```
% _____ Função utilizada _____
```

```
function integrando =integralsimples(xlinha)
```

```
global x
```

```
global H
```

```
global m
```

```
global n
```



```
%Parâmtros empíricos para o cálculo dos coeficientes de dispersão sigma_z.  
xlinha;  
sigma_z = m*(x - xlinha).^n;  
%Integrando:  
integrando = ((1)./(sigma_z)).*exp(- H^2./(2*sigma_z.^2));  
end
```