

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RAFAEL RIBEIRO FERREIRA
RICARDO AUGUSTO DE OLIVEIRA

**COMPARATIVO DE EMISSÕES DE NO_x ENTRE QUEIMADORES
CONVENCIONAIS E *LOW NO_x***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA-PR

2011

RAFAEL RIBEIRO FERREIRA
RICARDO AUGUSTO DE OLIVEIRA

**COMPARATIVO DE EMISSÕES DE NO_x ENTRE QUEIMADORES
CONVENCIONAIS E *LOW NO_x***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Tecnólogo em Química Ambiental, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Erika Pereira Felix

CURITIBA-PR

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

RICARDO AUGUSTO DE OLIVEIRA

COMPARATIVO DE EMISSÕES DE NO_x ENTRE QUEIMADORES CONVENCIONAIS E LOW NO_x

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM QUÍMICA AMBIENTAL do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

**Membro 2 – PROF^a. DR^a. ROBERTA CAROLINA PELISSARI RIZZO
DOMINGUES**
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientadora – PROF^a. DR^a. ÉRIKA PEREIRA FELIX
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 28 de novembro de 2011.

TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAEL RIBEIRO FERREIRA

COMPARATIVO DE EMISSÕES DE NO_x ENTRE QUEIMADORES CONVENCIONAIS E LOW NO_x

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF^a. DR^a. ROBERTA CAROLINA PELISSARI RIZZO DOMINGUES
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientadora – PROF^a. DR^a. ÉRIKA PEREIRA FELIX
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenador de Curso – PROF. DR. JOÃO BATISTA FLORIANO

Curitiba, 28 de novembro de 2011.

Dedico esse trabalho a minha família,
pelo apoio disponibilizado.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre nos estendeu a mão nos momentos difíceis e também nos momentos felizes como este.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia.

À nossa orientadora, Erika que com humildade e muita paciência, nos conduziu da melhor maneira possível na orientação desse trabalho. Muito obrigado!

Ao professor Pedro pelo apoio em nossa pesquisa.

À professora Valma pelas dicas e apoio para a realização do trabalho, mas também pelo companheirismo em outros momentos do curso.

A todos que tornaram possível a realização desse trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”.
(Albert Einstein).

RESUMO

FERREIRA, Rafael R; OLIVEIRA, Ricardo A. **Comparativo de Emissões de NO_x entre Queimadores Convencionais e Low NO_x**. 2011. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Tecnologia em Química Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

Em ambientes industriais onde existam processos de combustão, a emissão de determinados gases como NO_x é praticamente inevitável. O NO_x é um parâmetro estipulado por vários órgãos de fiscalização do meio ambiente; então com o objetivo de respeitar o valor máximo permitido diversas empresas vêm substituindo queimadores convencionais por queimadores *Low-NO_x*. O presente trabalho, tem o objetivo de determinar a redução das emissões de NO_x em uma empresa situada no território nacional que realizou a troca de alguns queimadores convencionais da empresa por queimadores *Low-NO_x*. A comparação entre os dois tipos de fornos mostrou que os fornos com sistemas Low NO_x apresentou emissões de NO_x quatro vezes menor que as dos fornos convencionais. Constatou-se ainda que a avaliação das emissões de NO_x são dependentes de vários parâmetros como temperatura, excesso de ar e tipo de combustível utilizado na combustão.

Palavras-chave: Qualidade do Ar, NO_x, Queimadores *Low NO_x*.

ABSTRACT

FERREIRA, Rafael R; OLIVEIRA, Ricardo A. **Comparison of NO_x Emissions from Conventional and Low NO_x Burners** . 2011. 72f. End of Course Work (Bachelor of Chemical Technology and Technology Environmental Chemistry), Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2011.

In environments where there are industrial combustion processes, the emission of certain gases such as NO_x is almost inevitable. NO_x is a parameter set by various oversight bodies of the environment, then in order to meet the maximum allowed number of companies have been replacing conventional burners for Low-NO_x burners. The present study aims to determine the reduction of NO_x emissions in a company in the country that made the exchange for some company for the conventional burner Low-NO_x burners. The comparison between the two furnaces showed that the furnace systems Low NO_x emissions of NO_x presented four times smaller than those of conventional ovens. It was further observed that the evaluation of NO_x emissions are dependent on several parameters such as temperature, excess air and fuel type used in combustion.

Keywords: Air Quality, NO_x, Low NO_x Burners

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fontes das Emissões Antropogênicas para o Ano de 2003.....	19
Figura 2 - Espécies de NO _x de Acordo com a Especificação do Processo (tipo de combustível e temperatura).....	24
Figura 3 - Emissão de NO _x em Função da Temperatura e Excesso de Ar.....	25
Figura 4 - Gráfico de Van't Hoff para as Constantes de Velocidades para as Reações 45, 46 e 47.....	26
Figura 5 - Variação dos Níveis de Emissão em Função do Excesso de Ar.....	28
Figura 6 - Esquema de RSC.....	29
Figura 7 - Eficiência na Remoção ou Prevenção e seu Respectivo Custo.....	30
Figura 8 - Relação entre Emissão e Padrões de Qualidade do Ar	33
Figura 9 – Esquema de Recirculação Interna.....	39
Figura 10- Ecoline 6000.....	42
Figura 11- Etiqueta de Calibração.....	42
Figura 12 – Ponto de Amostragem na Chaminé.....	43
Figura 13 – Sonda Inserida no Ponto de Amostragem.....	44
Figura 14 – Razão de Equivalência da Mistura Combustível/Ar.....	49
Quadro 1- Métodos de Controle de NO _x e sua Classificação	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões Nacionais de Qualidade Do Ar.....	34
Tabela 2 - Índice de Qualidade do Ar	36
Tabela 3 – Composição do RAS.....	40
Tabela 4 – Composição do Gás Natural Bruto em Algumas Regiões.....	41
Tabela 5 - Parâmetros de emissão entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2, F- 3).....	45
Tabela 6 - Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2 e F-3).....	46
Tabela 7 - Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2 e F-3).....	46
Tabela 8 - Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010(F-1, F-2 e F-3).....	47
Tabela 9- Parâmetros de Emissão entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4 e F-5).....	55
Tabela10 - Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4e F-5).....	55
Tabela 11 - Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F- 4 e F-5).....	56
Tabela 12 - Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4 e F-5).....	56
Tabela 13 - Emissões Anuais dos Fornos Estudados.....	64
Tabela 14 - Emissões Anuais Padronizadas dos Fornos Estudados.....	65

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Emissão de NO _x em função do excesso de O ₂	47
Gráfico 2 - Emissão de NO _x em função da temperatura.....	48
Gráfico 3 - Emissão de NO _x em função da emissão de CO.....	49
Gráfico 4 - Emissão de NO _x em função da vazão.....	50
Gráfico 5 - Emissão de NO _x em função do percentual de O ₂ fixo.....	51
Gráfico 6 - Emissão de NO _x em função da vazão total de carga.....	52
Gráfico 7- Emissão de NO _x em função da alimentação de gás combustível.....	53
Gráfico 8 - Emissão de NO _x em função do consumo de óleo combustível.....	54
Gráfico 9 - Relação entre NO _x e Consumo de Total de Combustível.....	54
Gráfico 10 - Emissão de NO _x em função do excesso de ar	56
Gráfico 11 - Emissão de NO _x em função da temperatura.....	57
Gráfico 12 - Emissão de NO _x em função da emissão de CO.....	58
Gráfico 13 - Emissão de NO _x em função da vazão volumétrica.....	59
Gráfico 14- Emissão de NO _x em função do percentual de O ₂ fixo.....	60
Gráfico 15- Emissão de NO _x em função da vazão total de carga.....	61
Gráfico 16- Emissão de NO _x em função da alimentação de gás combustível...	62
Gráfico 17 - Emissão de NO _x em função do consumo de óleo combustível.....	63
Gráfico 18 - Relação entre NO _x e Consumo Total de Combustível.....	63
Gráfico 19 - Emissão anual de acordo com o forno.....	65
Gráfico 20 - Emissão anual padronizada de acordo com o forno.....	66
Gráfico 21 - Emissão de NO _x dos dois tipos de fornos.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

LISTA DE ABREVIATURAS

MP	Material Particulado
2P	Prevenção da Poluição
TC	Tecnologia Corretiva
C.E	Comunidade Européia

LISTA DE SIGLAS

RSC	Redução Seletiva Catalítica
RSNC	Redução Seletiva Não Catalítica
IQA	Índice de Qualidade do Ar
EUA	Estados Unidos da América

LISTA DE ACRÔNIMOS

CAFE	Ar Limpo para Europa
ECIL	Empresa Comercial Importadora Limitada
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental,
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
IAP	Instituto Ambiental do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

CO: monóxido de carbono
CO₂: dióxido de carbono
NO_x: óxidos de nitrogênio
SO₂: dióxido de enxofre
HC: hidrocarbonetos
HCO: aldeídos
NO₂: dióxido de nitrogênio
NO: óxido de nitrogênio
O₃: ozônio
O^{*}: radical oxigênio
O₂: oxigênio
HO^{*}: radical hidroxila
H₂O: água
HNO₃: ácido nítrico
NO₃^{*}: radical nitrato
N₂O₅: pentóxido de nitrogênio
HONO: ácido nitroso
hv: fóton de energia
O (¹D): átomo excitado de oxigênio atômico.
M: ar
RO₂^{*}: radical peróxido
RO^{*}: radical peróxido
RCH₃: compostos orgânicos voláteis
CH₃COOH: ácido acético
CH₃COO^{*}: radical acetato
O^{*}(P³): oxigênio radicalar
HO₂^{*}: água radicalar
H₂O₂: peróxido de hidrogênio
ROH: álcool orgânico
RCHO:
RC(O)O₂^{*}: radical peróxiacila
RCO^{*}: radical acila
RC(O)O₂NO₂: nitrato de peróxiacila
SO₃: trióxido de enxofre
SO₂: dióxido de enxofre
λ: excesso de ar
[C_{NO}]: concentração de NO
C_{O₂}: concentração de oxigênio
C_{N₂}: concentração de nitrogênio
R: constante universal dos gases
T: temperatura
k: constante equilíbrio da reação
CH^{*}: radical alquila

N_2 : nitrogênio molecular

CN^\bullet : radical ciano

N^\bullet : nitrogênio radical

H^\bullet : hidrogênio radicalar

V_{ar} : volume de ar necessário usado na combustão

V_{ar}^{ideal} : e volume ideal definido pela reação química da combustão

V_2O_5 : pentóxido de vanádio

TiO_2 : dióxido de titânio

WO_3 : trióxido de tungstênio

MoO_3 : trióxido de molibidênio

NH_3 : amônia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 MOTIVAÇÃO.....	16
2.OBJETIVOS	17
2.1OBJETIVO GERAL.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 AR ATMOSFÉRICO.....	18
3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	18
3.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.....	19
3.3.1 Processos de produção e remoção de NO _x	19
3.4 QUEIMADORES DE BAIXA EMISSÃO DE NO _x	21
3.4.1 Formação de NO _x térmico, rápido e combustível.....	23
3.4.2 Mecanismos para redução de NO _x	27
3.5 FORNOS DE COMBUSTÃO.....	31
3.6 EFEITOS SOBRE A SAÚDE HUMANA.....	31
3.7 QUALIDADE DO AR.....	31
3.8 ÍNDICE DE QUALIDADE DO AR.....	35
3.9 PADRÕES DE EMISSÃO.....	36
4. METODOLOGIA	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 DESCRIÇÃO DOS TIPOS DE FORNOS ESTUDADOS.....	38
5.1.1 Queimadores de recirculação interna.....	38
5.1.2 Queimadores convencionais de queima combinada.....	39
5.1.3 Temperatura dos gases de combustão.....	39
5.1.4 Combustíveis.....	40
5.2 MEDIÇÃO DOS GASES.....	41
5.2.1 Equipamento.....	41
5.2.2 Escolhas dos pontos de amostragem.....	42
5.2.3 Realização das medidas.....	43
5.3 EMISSÕES DOS FORNOS	45
5.3.1. Emissões dos Fornos Convencionais.....	45
5.3.2 Emissões dos Fornos <i>Low</i> NO _x	55
5.4 COMPARATIVO ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE FORNOS.....	64
6. CONCLUSÕES	68
7. REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica vem “evoluindo” e se intensificando paralelamente ao uso de combustíveis fósseis; essa intervenção antrópica começou de forma tímida ainda nos tempos das cavernas (onde a madeira era usada para fazer fogueiras), passando ao uso de carvão sulfuroso (Revolução Industrial) e chegando ao petróleo, amplamente utilizado nos segmentos industriais e de transportes (STANEK et al., 2011). De acordo com BUCCO (2010), o processo de modernização e industrialização que o mundo está enfrentando desde o início da Revolução Industrial (século XVIII), aliado ao crescimento econômico, são os principais responsáveis pelo aumento na concentração de poluentes na atmosfera.

Poluentes atmosféricos são substâncias gasosas, líquidas ou sólidas presentes na atmosfera, capazes de alterar suas características físicas e/ou químicas. A queima de combustíveis constitui a principal fonte de poluentes comuns, como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), hidrocarbonetos (HC), aldeídos (HCO), material particulado (MP), etc (BUCCO, 2010).

A poluição atmosférica causa uma série de efeitos adversos à saúde humana, onde os mais comuns são: decréscimo da função pulmonar, asma, tosse, dor no peito, alterações no sistema imunológico de indivíduos saudáveis, etc (MARTINS et al., 2002). Há relatos de doenças e mortes devido ao aumento nos níveis de poluentes atmosféricos, merecendo destaque alguns desastres ambientais, como os que ocorreram em Londres, Reino Unido; Vale Meuse, Bélgica e Donora, EUA. Desses, o mais trágico foi o famoso “*smog*” de Londres, ocorrido em dezembro de 1952, onde estima-se que mais de 4.000 mortes estejam diretamente relacionadas ao evento (STANEK et al., 2011).

No ar ambiente os óxidos de nitrogênio mais importantes, do ponto de vista de poluição local ou regional, são o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nítrico (NO), classificados como NO_x. Ambos são liberados em processos de combustão, sendo o NO o que possui maior volume de emissão; na sequência o NO é oxidado a NO₂ (UGUICIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009).

Os óxidos de nitrogênio estão associados a problemas ambientais importantes, como o “*smog*” fotoquímico e a chuva ácida (BUCCO, 2010) e (KURIYAMA et al; 1997). Os processos de remoção desses compostos da atmosfera

ocorrem via reações químicas fotocatalisadas, com formação de ácidos ou material particulado, e por processos de deposições seca e úmida, quando os compostos finalmente se incorporam ao solo e a corpos de água, ficando disponíveis para os vegetais (ANEJA et al., 2001).

O dióxido de nitrogênio é um gás marrom avermelhado, com odor forte e irritante, que pode levar a formação de ácidos nítrico e nitroso, além de nitratos, que contribuem respectivamente para a formação de chuva ácida e de material particulado atmosférico (WHO, 2010). Suas principais fontes são: processos de combustão envolvendo veículos, processos industriais e suas emissões fugitivas, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás e incinerações (CETESB, 2003).

Segundo COOPER e ALLEY (2002), a exposição ao dióxido de nitrogênio pode afetar tanto a flora, quanto a própria população humana. Como exemplo pode-se citar a necrose de folhas de plantas e o retardamento no crescimento das mesmas. Nos seres humanos, os efeitos principais da exposição ao NO₂ são: irritação nos olhos, edema, bronquite e, em casos de exposição prolongada, pode ocorrer fibrose pulmonar e enfisema. Estudos recentes correlacionaram o aumento nos níveis de dióxido de nitrogênio com o aumento na frequência de doenças do trato respiratório inferior em crianças (CETESB, 2003). O NO₂ é um oxidante que devido a sua solubilidade nos tecidos humanos, é capaz de reagir com o epitélio alveolar, com o interstício e com o endotélio dos capilares pulmonares, ocasionando lesão pulmonar (KURIYAMA; MOREIRA; SILVA, 1997).

Em relação as melhorias nos sistemas de combustão, Rangel e Büchler (2005) citam o caso do gás natural, onde vem ocorrendo uma busca por modificações nos sistemas de combustão, principalmente pelo uso de queimadores de baixa emissão de NO_x.

Com base no exposto, o presente projeto visou avaliar as concentrações de dióxido de nitrogênio gerado pelos queimadores de uma planta industrial, situada em território nacional, bem como mensurar qual a eficiência, em nível de redução de emissão de poluentes, dos queimadores *Low NO_x* em relação aos convencionais.

1.1 MOTIVAÇÃO

A partir da análise das emissões de uma planta industrial, é possível estabelecer relações importantes para a empresa, não só ponto de vista ambiental, mas econômico, como por exemplo, o consumo de combustível e as emissões fugitivas do processo (NEVES, MENEZES e ASSUNÇÃO, 2001).

Nos atuais projetos de queimadores industriais, um dos quesitos de maior importância é o controle das emissões atmosféricas, merecendo destaque os NO_x , pois estes podem causar efeitos danosos ao ambiente e aos organismos vivos. Ao seres humanos o NO_2 é bastante tóxico, com efeitos a curto e longo prazos. Em exposição aguda, o indivíduo pode apresentar complicações, como inflamação do tecido pulmonar e bronquiolite fibrosa; já para exposições prolongadas, destacam-se bronquite, pneumonia e queda da resistência às infecções respiratórias (CANTELLI, 2003).

Em atividades industriais, o controle da combustão baseia-se em três aspectos: tempo de permanência, temperatura e disponibilidade de oxigênio. Assim, para que se alcance uma redução eficiente na formação de NO_x , deve-se reduzir o pico de temperatura, manter o tempo de permanência e a baixa concentração de oxigênio em altas zonas de temperaturas (OLIVEIRA et al., 2010).

Para conseguir a redução das emissões de NO_x , pode-se seguir dois caminhos: modificação/substituição dos queimadores ou tratamento dos gases de exaustão (OLIVEIRA et al., 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Efetuar um comparativo entre emissões de NO_x de fornos que possuem queimadores convencionais e fornos com queimadores Low NO_x , em uma empresa X, situada em território nacional.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Descrever os fornos utilizados na empresa;
- Verificar o processo de medição dos gases emitidos;
- Listar as emissões dos fornos medidas em diferentes períodos;
- Observar como as características do processo afetam as emissões de NO_x ;
- Verificar as correlações entre as emissões de NO_x e os parâmetros do processo de combustão;
- Comparar emissões entre queimadores convencionais e *Low NO_x* .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 AR ATMOSFÉRICO

A atmosfera é considerada um local onde ocorrem processos químicos de maneira contínua. É um compartimento que recebe diversos tipos de substâncias (sólidos, gases e líquidos), de diferentes fontes (naturais ou antrópicas); substâncias essas que podem interagir entre si e com outros compostos já presentes na atmosfera (LISBOA, 2007).

3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

De acordo com o CONAMA Nº 3 de 28/06/1990, poluente atmosférico é:

“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 e danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.”

A poluição atmosférica vem sendo alvo de muitas pesquisas nos últimos anos e a qualidade do ar tem assumido grande relevância na conservação do meio ambiente, pois seus efeitos interferem nos ecossistemas e na saúde humana (CETESB, 2003). A poluição do ar prejudica a saúde pública e causa perturbações ao meio ambiente, sendo observados efeitos danosos muitas vezes em níveis abaixo dos valores estabelecidos por legislação ambiental (MARTINS et al., 2002) e (LISBOA, 2007).

O ar poluído pode conter diversas substâncias, e para facilitar seu monitoramento e estudo, os poluentes são classificados de acordo com a sua origem (CETESB, 2003):

- Poluentes primários: substâncias que são emitidas diretamente para a atmosfera;
- Poluentes secundários: substâncias formadas na atmosfera.

O NO₂ é um composto de origem primária ou secundária, pois pode ser emitido diretamente em processos de combustão ou gerado na atmosfera a partir da oxidação do NO (CAMPOS et al., 2006).

3.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

A maior parte das emissões de nitrogênio reativo para a atmosfera, como os óxidos de nitrogênio, é originária de atividades humanas (UGUICIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009), merecendo destaque a queima de combustíveis fósseis, que é responsável pela emissão de NO, o qual é oxidado a NO₂, principalmente devido à ação do ozônio (SILVA et al, 2006). No que se refere às emissões naturais de NO_x, a atividade microbológica é a principal contribuinte (UGUICIONE et al, 2002).

Os óxidos de nitrogênio são precursores de vários poluentes atmosféricos, como é o caso do ozônio (envolvido em episódios de poluição fotoquímica do ar), gases ácidos e partículas, apresentando, assim, impactos diretos e indiretos sobre o meio ambiente e os seres vivos (WHO, 2003), (UGUICIONE et al, 2002), (UGUICIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009), (SILVA et al, 2006).

De acordo com Cónsul et al. (2004), por ano são emitidos 50 milhões de toneladas de NO_x, sendo que somente 10 milhões são oriundas de fontes naturais, enquanto que o restante (40 milhões de toneladas) são oriundas de fontes antropogênicas. Em relação às fontes antropogênicas, a divisão de acordo com as principais fontes, pode ser observada na Figura 1.

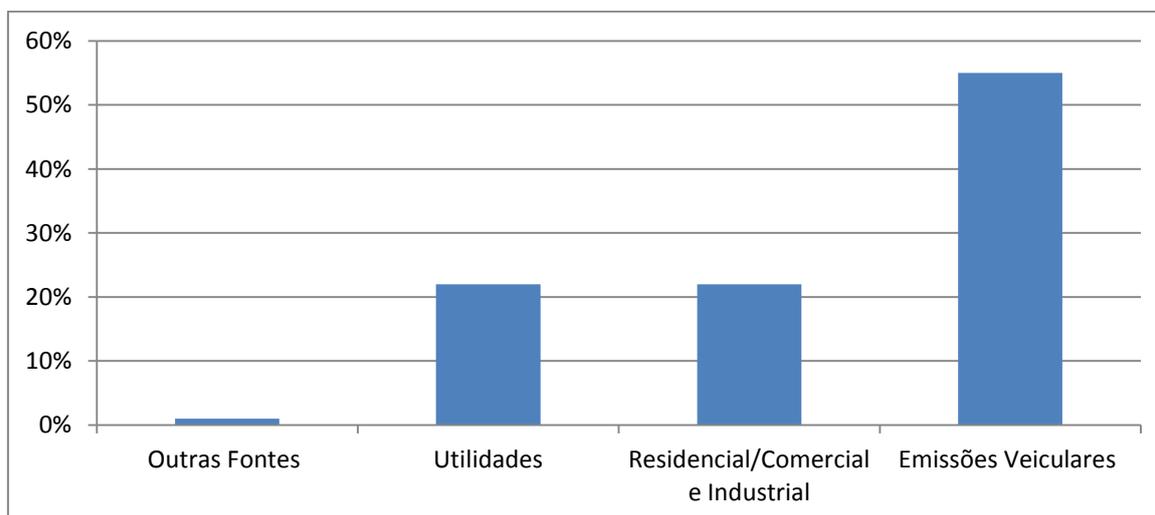
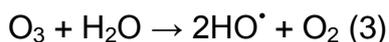
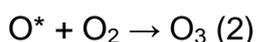
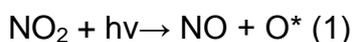


Figura 1 – Fontes das Emissões de NO_x Antropogênicas para o Ano de 2003

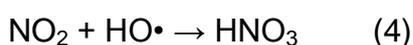
Fonte: Primo, 2005.

3.3.1 Processos de produção e remoção de NO_x

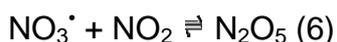
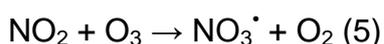
Observa-se que a concentração de NO_2 na atmosfera diminui com o aumento da incidência solar, o que demonstra a grande importância dos processos fotoquímicos na remoção desse composto, conforme as equações 1, 2 e 3 (ALLEN et al, 2009) e (UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009) e (KERR et al., 2006):



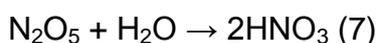
O radical hidroxil (HO^\bullet) formado na equação 3 é a principal espécie química envolvida na remoção NO_2 , o que leva a formação de HNO_3 (equação 4) (UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009).



A remoção de NO_2 no período noturno tem início através da sua reação com O_3 , uma vez que a concentração de ozônio é maior no período noturno; da reação entre o ozônio e o dióxido de nitrogênio ocorre formação de pentóxido de dinitrogênio, conforme equações 5 e 6 (UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009) e (KERR et al., 2006):



Depois de formado, o pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) pode sofrer hidrólise, gerando HNO_3 (equação 7), o que contribui para a acidez das precipitações (UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009).

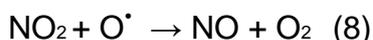


Os hidrocarbonetos também exercem grande importância nos processos de formação e remoção de NO_x , uma vez que as emissões de grandes quantidades de hidrocarbonetos fornecem um elevado número de radicais livres e, portanto, as condições necessárias para a produção de NO_2 , de acordo com Allen et al. (2009).

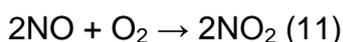
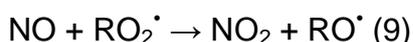
Existe uma relação entre disponibilidade de água e fotólise do ozônio, através da reação do NO_2 com HO^\bullet , produzindo ácido nítrico, o que acarreta o consumo de NO_2 , segundo observado nas equações 2, 3 e 4 (ALLEN et al, 2009) e

(KERR et al., 2006).

Segundo Kerr et al. (2006), Paul Crutzen (1970) e Johnson (1971), no que se refere a remoção de NO_x , o NO_2 é removido ao entrar em contato com o O^\bullet formado na Equação 1:



Segundo Cónsul et al. (2004), o NO puro não traz prejuízos à saúde e ao meio ambiente, porém devido a sua instabilidade química, geralmente ocorre a sua oxidação e a conseqüente formação de NO_2 , por meio de reações com oxigênio, ozônio e radicais peróxidos, como HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet (equações 9, 10 e 11) (KERR et al., 2006).



3.4 QUEIMADORES DE BAIXA EMISSÃO DE NO_x

De acordo com Dantas (2010) o queimador é um equipamento que realiza a queima da combinação ar e combustível em uma câmara de combustão. A sua função é que ocorra a completa reação de combustão, que pode ser alcançada fazendo com que o combustível e o oxidante fiquem em contato por tempo e temperatura suficientes.

Existem três tipos de queimadores DANTAS (2010):

- Queimadores de combustíveis gasosos (podem ser divididos em aspirantes e de queima direta);
- Queimadores de combustíveis gasosos (podem ser subclassificados de acordo com as características do projeto, como posição, tiragem e atomização);
- Queimadores multicomcombustível (permitem a queima de combustíveis gasosos e líquidos e, dependendo da especificação, pode ocorrer até a queima simultânea).

Alguns parâmetros devem ser considerados na aquisição de um queimador (GARCIA, 2002):

- Distância entre os queimadores;
- Excesso de ar para combustão;

- Liberação de calor de cada queimador.

Os queimadores convencionais, a óleo ou gás, apresentam elevados níveis de emissão de NO_x , devido principalmente ao teor de nitrogênio do combustível, ao excesso de ar e ao escoamento dos gases dentro da chama (GARCIA, 2002).

Os queimadores com baixa emissão de NO_x tem seu princípio de funcionamento baseado no retardamento da combustão da mistura, através da entrada de ar e combustível em estágios adequados; dessa forma, obtém-se uma combustão mais controlada (VACARRO, 2002).

Atualmente, os queimadores de baixa emissão de NO_x , além da tecnologia da combustão em duas fases, também fazem uso da tecnologia de preparo de combustível, onde são utilizados vários pontos de injeção de combustível (VACARRO, 2002). Nos anos 80, uma equipe da Mitsubishi utilizou pela primeira vez a idéia de requeima, onde se atingiu uma redução de mais de 50% nas emissões de NO (AHN, 2002). A principal característica é que para sua operação, são necessárias quantidades baixas de excesso de ar (GARCIA, 2002).

Os queimadores *Low NO_x* podem ser divididos em: de recirculação interna de gases de combustão e de recirculação externa (GARCIA, 2002).

Para minimizar as emissões de NO_x a partir de queimadores industriais, é necessário aumentar o fluxo de ar na zona primária e melhorar o ar e o combustível de mistura. Muitos projetos de queimadores de baixa emissão tendem a passar a maior parte do ar através da cabeça do incinerador e o restante do ar a jusante da zona de diluição (JAAFAR, 2010).

O óxido nítrico, que é o óxido formado em maior concentração durante o processo de combustão, pode ser gerado por três vias (GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000):

- NO térmico: reação entre nitrogênio e oxigênio atmosféricos, a altas temperaturas;
- NO "*prompt*" ou (NO rápido): reação de radicais hidrocarbônicos com a molécula de nitrogênio;
- NO combustível: reação do oxigênio com o nitrogênio existente no combustível.

A altas temperaturas existe uma tendência a predominar a formação de NO térmico, e para condições de elevadas frações de nitrogênio no combustível a baixa temperatura, as formas de NO combustível e NO “*prompt*” estão em maior concentração (GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000). Segundo Dantas (2010) as emissões de NO_x combustível estão relacionadas à fração de nitrogênio no combustível, ao passo que o NO_x térmico tem os seus níveis de emissão vinculados ao excesso de ar, a temperatura da chama e ao tempo de residência na chama.

3.4.1 Formação de NO_x térmico, rápido e combustível

A constatação de que a queima de combustíveis orgânicos geravam NO_x aconteceu no século 19, e nos anos de 1950 iniciaram-se os estudos a cerca dos processos físico-químicos de formação desses gases. Durante o processo de combustão, o NO_x gerado é decorrente de três situações diferentes, sendo que cada uma delas origina uma forma de NO_x (TEIXEIRA, 2005):

- térmico;
- rápido;
- combustível

Um exemplo de como as características dos sistemas de queima e combustão determinam qual espécie de NO_x será predominante, está ilustrado na Figura 2, onde se verifica que para temperaturas de combustão abaixo de 1300 °C, as emissões de NO_x mais representativas são as oriundas do combustível, sendo que o NO_x térmico pouco representativo.

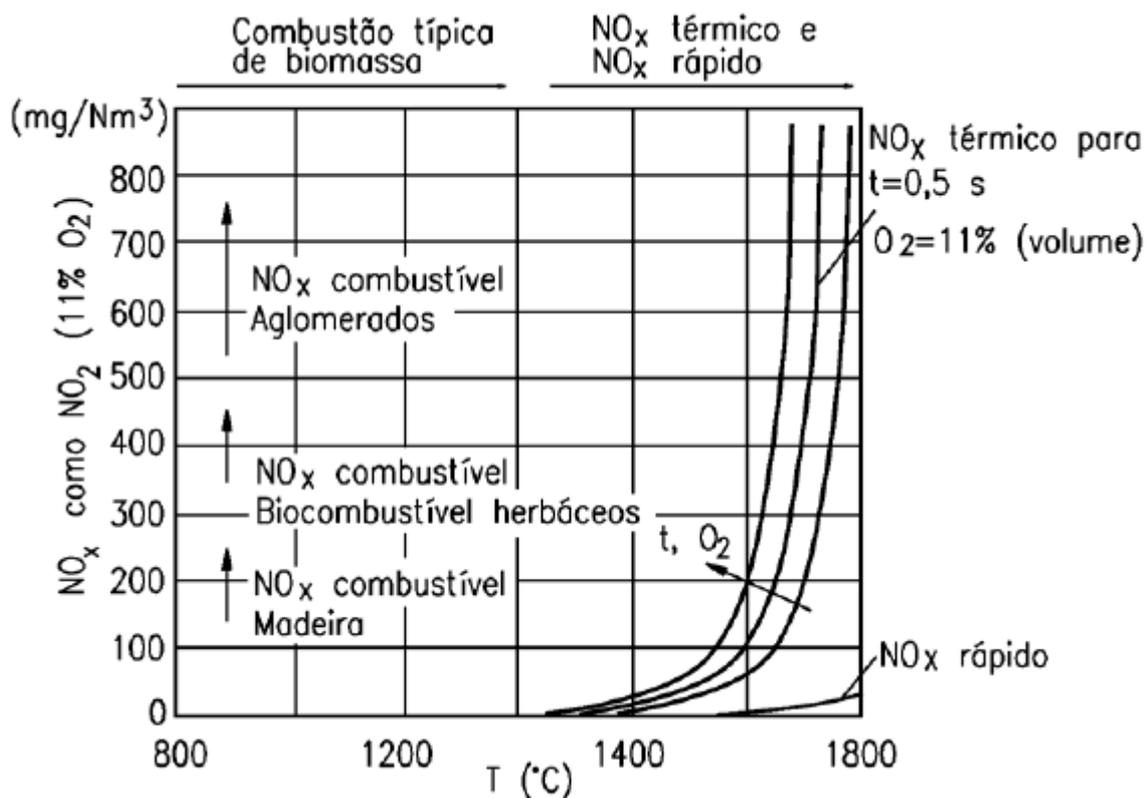


Figura 2- Espécies de NO_x de acordo com a especificação do processo (tipo de combustível e temperatura)

Fonte: (TEIXEIRA, 2005) (2005) apud Nussbaumer (1998).

A formação de NO_x térmico ocorre a altas temperaturas ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) e em ambientes com valores elevados do coeficiente de excesso de ar (λ) (PRIMO, 2005). Segundo Primo (2005), a formação de NO térmico ocorre conforme ilustrado na Equação 12:



A equação 13 mostra a concentração de equilíbrio de NO originado via mecanismo térmico (TEIXEIRA, 2005).

$$[\text{C}_{\text{NO}}] = 4,6 \cdot \sqrt{\text{C}_{\text{O}_2} \text{C}_{\text{N}_2}} \exp\left(\frac{-21500}{\text{RT}}\right) \quad (13)$$

[C_{NO}]: concentração de NO

C_{O₂}: concentração de oxigênio

C_{N₂}: concentração de nitrogênio

R: constante universal dos gases

T: temperatura

A partir dessa equação, pode-se comprovar a dependência da temperatura e do excesso de ar para a formação de NO_x térmico. A Figura 3 descreve a importância dessas duas variáveis na formação de NO_x .

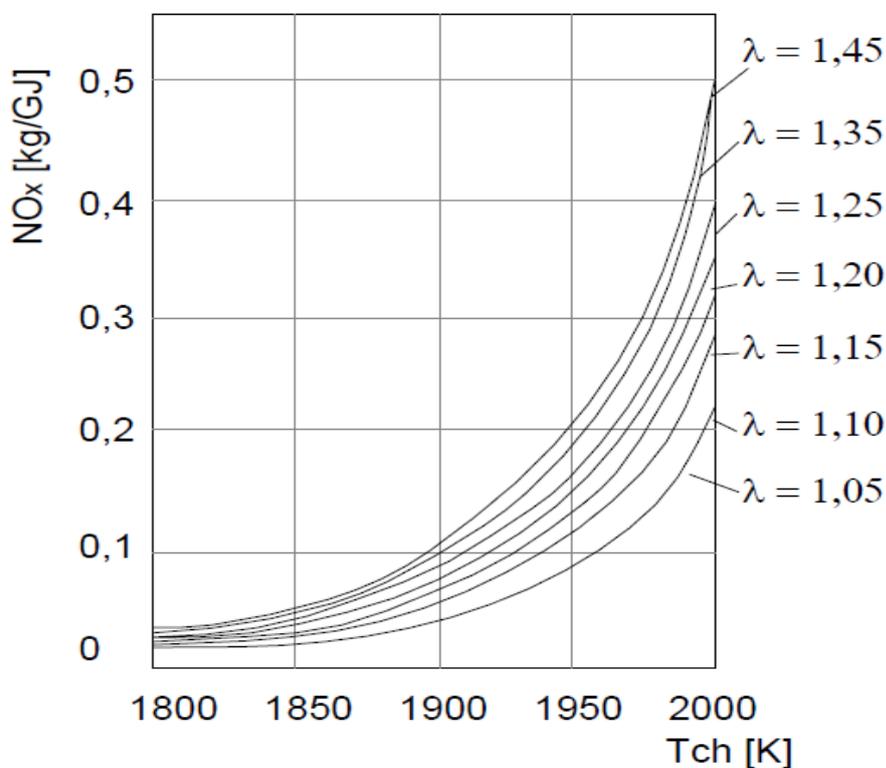
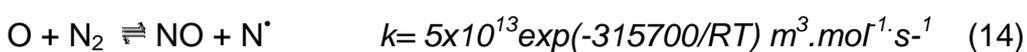


Figura 3- Emissão de NO_x em Função da Temperatura e Excesso de Ar
Fonte: (PRIMO, 2005) apud Cardu e Baica (2005).

Segundo Azevedo (2007), o NO térmico pode ser oriundo de três reações:



A primeira reação controla a velocidade de formação de NO na zona de pós-combustão, conforme demonstrado na Figura 4.

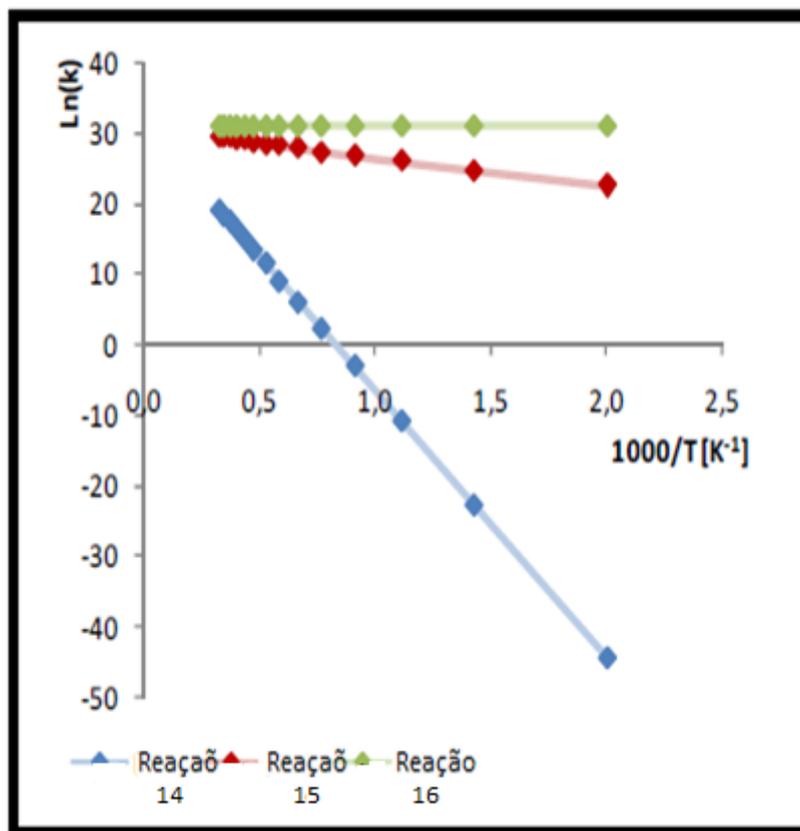


Figura 4 – Gráfico de Van't Hoff para as Constantes de Velocidades para as Reações 14, 15 e 16

Fonte: Extraído de Azevedo, 2007.

Para o NO_x térmico, o foco do problema é a temperatura, então o que se faz habitualmente é reduzir a temperatura da chama, além da redução da temperatura, existem outras mudanças no sistema de combustão que garantem a redução nas emissões de NO_x (TEIXEIRA, 2005).

A formação de NO_x rápido foi descrita inicialmente em 1971 pelo norte-americano Fennimore (TEIXEIRA, 2005).

Em 1971 Fennimore realizou um experimento no qual foram efetuadas medidas de NO_x em chamas com e sem a presença de hidrocarbonetos. Os resultados mostraram que nas chamas sem a presença de hidrocarbonetos, o processo de formação de NO_x não ocorreu. Então Fennimore sugeriu as seguintes reações 17, 18 e 19 como responsáveis pela formação de NO_x (AZEVEDO, 2007).





3.4.2 Mecanismos para redução de NO_x

Com o intuito de se ajustarem à legislação ambiental, várias indústrias optam por configurações de sistemas de produção menos poluentes. Em relação à emissão de NO_x, o controle pode ser feito de duas maneiras: métodos pré-combustão (preventivos) e pós-combustão (corretivos) (PRIMO, 2005).

No Quadro 1 são descritas e classificadas as técnicas mais difundidas para o controle das emissões de NO_x em ambientes industriais.

Princípio Teórico Usado no Controle da Emissão	Tecnologia	Classificação
Redução da Temperatura da Chama	Recirculação de Gases	Prevenção da Poluição (2P)
Redução da Temperatura da Chama	Redução do Excesso de Ar	Prevenção da Poluição (2P)
Redução da Temperatura da Chama	Combustão Por Etapas	Prevenção da Poluição (2P)
Redução Química de NO _x	Redução Seletiva Catalítica	Tecnologia Corretiva (TC)
Redução Química de NO _x	Redução Seletiva Não Catalítica	Tecnologia Corretiva (TC)
Oxidação de NO _x	Injeção de Oxidante (ozônio)	Tecnologia Corretiva (TC)

Quadro 1 - Métodos de Controle de NO_x e sua Classificação
 Fonte: Adaptado de Primo (2005) e Teixeira (2005).

Recirculação de Gases: essa técnica é fundamentada na diminuição da temperatura e diluição da concentração do oxigênio no núcleo da chama e é indicada para combustíveis com baixos índices de nitrogênio, já que a mesma provoca a redução principalmente do NO_x térmico (PRIMO, 2005) e (LORA, 2000).

Redução do Excesso de Ar: o excesso de ar (λ) é definido como a razão entre o volume de ar usado na combustão (V_{ar}) e o volume ideal definido pela reação química da combustão ($V_{\text{ar}}^{\text{ideal}}$), conforme a Equação 20 (PINHEIRO; VALLE, 2011):

$$\alpha = \lambda = V_{ar} / V_{ar}^{ideal} \quad (20)$$

Segundo Primo (2005), um baixo valor de λ , pode levar a uma combustão incompleta e posterior formação de CO; um alto valor de λ resulta em uma maior formação de NO_x. Assim, é importante avaliar o sistema de combustão utilizado para prever o valor ótimo de λ .

Na Figura 5 é apresentado um gráfico com a variação dos níveis de emissão de NO_x e CO, em função do excesso de ar, durante um processo de combustão (PINHEIRO; VALLE, 2011). A Figura 5 apresenta: A faixa A, que apresenta um excesso de ar inferior a α_1 , a emissão de CO ultrapassa os limites adequados. Já na faixa B (excesso de ar entre α_1 e α_2), observa-se o processo mais adequado, em que ocorre uma combustão quase completa com um valor baixo de α (lembrando que $\alpha = \lambda$). Na faixa C, os teores de NO_x ultrapassaram os limites estabelecidos, e na faixa D o processo apresenta uma baixa eficiência, porém os níveis de emissão de NO_x e CO estão dentro do permitido.

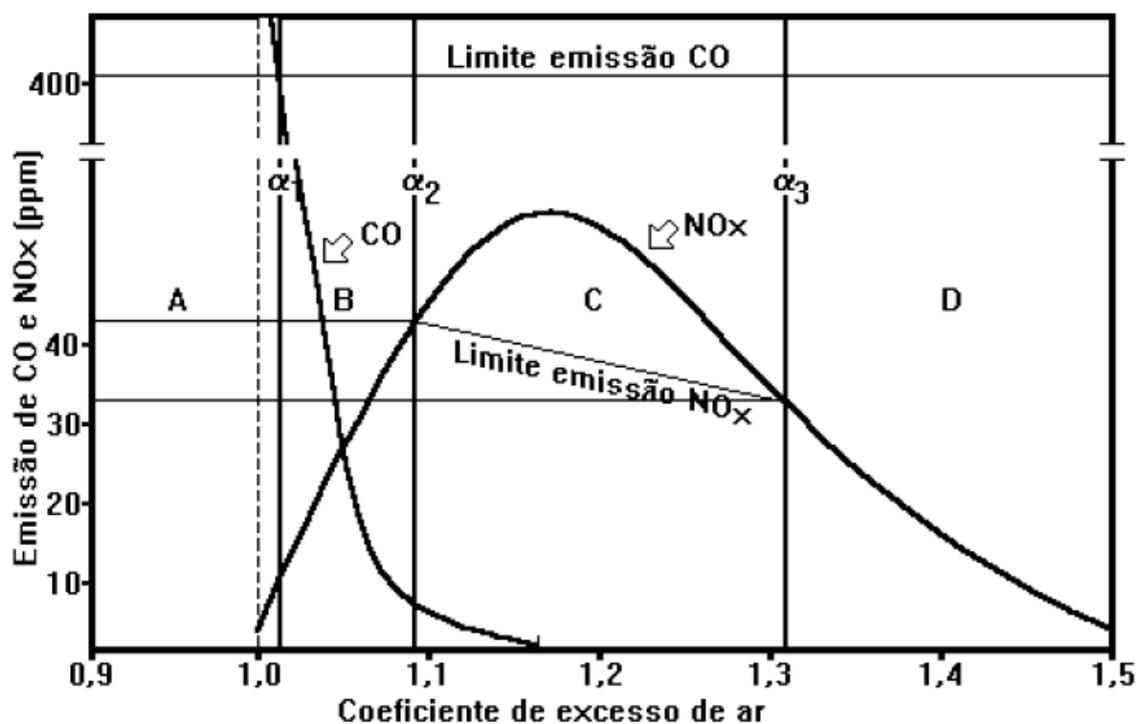


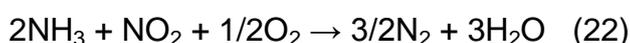
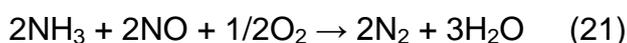
Figura 5: Variação dos Níveis de Emissão em Função do Excesso de Ar

Fonte: Extraído de Pinheiro e Valle (2011).

Combustão por Etapas: essa tecnologia apresenta duas variáveis (TEIXEIRA, 2005):

- Uso de combustão estagiada, onde uma parte do combustível é misturada com grande percentual de excesso de ar, enquanto que o restante é injetado após essa primeira etapa;
- Uso de combustão estagiada, com uma configuração diferente do modo anterior, onde apenas uma parte do ar de combustão é injetada em um primeiro momento, sendo o restante do ar enviado em um outro momento para completar o processo de combustão.

Redução Seletiva Catalítica: essa tecnologia (com o uso da amônia) surgiu na década de 70, visando o controle das emissões de NO_x em unidades produtoras de energia térmica. No início eram usados catalisadores de platina, mas por operarem em baixas temperaturas, os mesmos vêm sendo substituídos por sistemas à base de vanádio e titânio, como por exemplo: pentóxido de vanádio suportado em titânio ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$), óxidos mistos de dióxido de titânio, óxido de tungstênio ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) e trióxido de molibdênio ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$) (FERREIRA et al. 2007). Nesses sistemas, a amônia reage com os NO_x , dando origem a N_2 e água, conforme mostrado nas equações 21 e 22 (PRIMO, 2005).



Na Figura 6 pode-se observar o esquema de um sistema de redução catalítica seletiva (RSC):

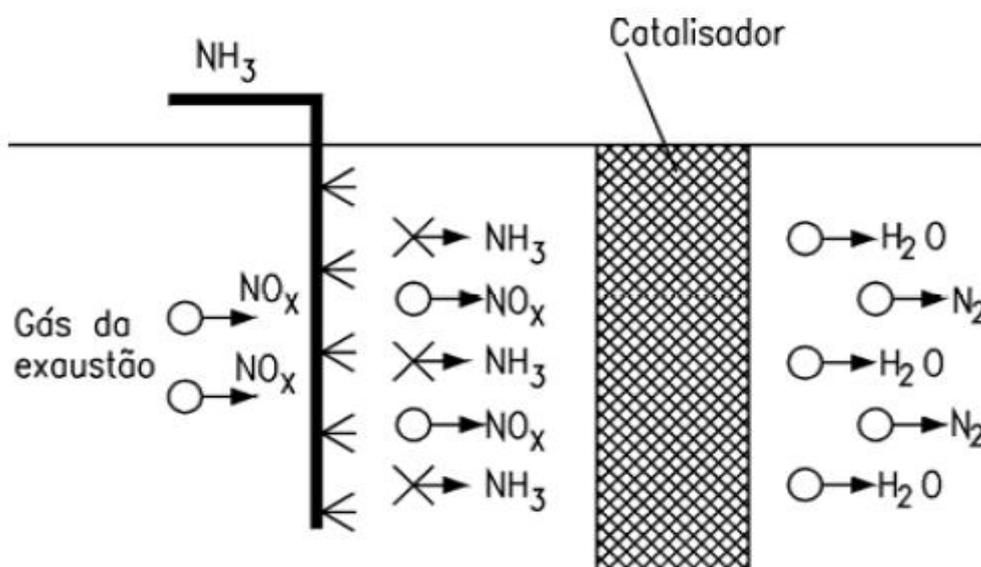
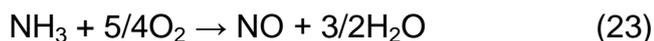


Figura 6: Esquema de RSC

Fonte: Extraído de Teixeira 2005 apud Lora (2002).

Redução Seletiva Não Catalítica: o princípio desse método é similar ao do RSC, ou seja, tem o objetivo de reduzir o NO a nitrogênio molecular e vapor d'água (Equação 21). Porém, esse processo não é auxiliado por um catalisador e a faixa de temperatura ótima está entre 800 e 1000°C. Deve ser comentado que a partir de 1100°C existe uma tendência de formação de NO (equação 23) (LORA, 2000):



Segundo Primo (2005), um outro reagente utilizado no lugar da amônia é a uréia, que é menos volátil, atóxica e mais fácil de armazenar. Porém, devido ao baixo custo, a amônia é financeiramente mais adequada.

Injeção de Oxidante: esse método consiste em oxidar o nitrogênio do NO_x a N_2O_5 , que é um composto solúvel em água. Os oxidantes mais utilizados nesses sistemas são: oxigênio ionizado, H_2O_2 e ozônio. Após oxidação, a absorção do composto gerado é feita por meio de lavadores de gases. A eficiência de remoção está na faixa de 90 a 98%, além de ser possível a remoção de outros poluentes sem custos adicionais, pois não existe a necessidade de mudanças nos projetos (PRIMO, 2005).

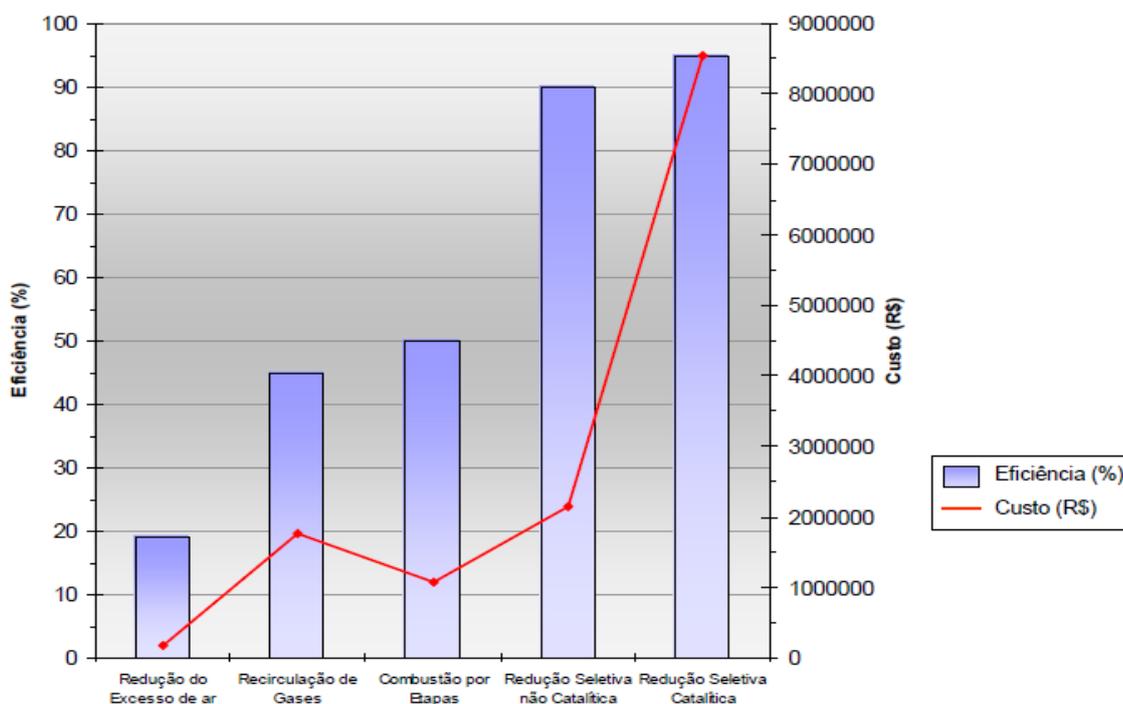


Figura 7: Eficiência na Remoção ou Prevenção e seu Respetivo Custo
 Fonte: Primo (2005).

3.5 FORNOS DE COMBUSTÃO

Dentre os fornos de combustão mais comuns, pode-se citar os cilíndricos verticais e os do tipo cabine. Os principais componentes de um forno são (SOUZA, 2010):

- Câmara de radiação: o calor é proveniente da radiação da chama, nessa câmara se localiza a serpentina.
- Seção de convecção: recebem os fumos que aquecem a carga, sendo que a troca de calor ocorre principalmente por convecção.
- Chaminé: local onde ocorre a tiragem dos fumos.

3.6 EFEITOS SOBRE A SAÚDE HUMANA

Muitos compostos presentes na atmosfera, mesmo em níveis abaixo daqueles permitidos pela legislação, têm ocasionado prejuízos a saúde dos seres humanos, especialmente em crianças e idosos (MARTINS et al., 2002).

Diversos estudos verificaram os efeitos à saúde devido à exposição ao dióxido de nitrogênio, dentre os quais pode-se citar: aumento do risco de otite, infecções de garganta, sensibilização a alérgenos alimentares em crianças, aumento da coagulabilidade, além de distúrbios reprodutivos. Adicionalmente, em pessoas com doenças respiratórias crônicas, na maioria dos casos, ocorre uma potencialização dos seus sintomas (WHO, 2010)

De acordo com Cónsul et al. (2004), o NO_2 , devido ao seu poder oxidante, pode provocar lesões em todas as partes do corpo que se encontram em contato com o ar. Os revestimentos celulares mais atingidos são os que se encontram nas vias respiratórias, que geralmente inflamam após o contato com esse gás.

Lisboa (2007) descreve que existem três vias de exposição aos agentes poluentes: respiratória, cutânea e digestiva. Em relação à poluição atmosférica, na maioria dos casos a consequência não é a morte e sim uma doença respiratória (LISBOA, 2007).

3.7 QUALIDADE DO AR

A poluição atmosférica pode ser definida como a liberação de substâncias que alterem a constituição natural do ar, causando prejuízos à fauna e à flora, ou provocando alterações físico-químicas nos minerais (TAVARES et al., 2010).

Segundo Freitas; Longo e Rodrigues (2009) a atuação do homem sobre o sistema terrestre vem provocando alterações ao meio ambiente, como o aumento nas emissões de gases de efeito estufa, o consumo do ozônio estratosférico, a liberação de gases primários tóxicos e/ou precursores de gases secundários, etc.

Apesar da falta de rigor em relação à qualidade do ar no Brasil, existem alguns instrumentos que garantem determinado nível de controle da poluição atmosférica, como é o caso dos Padrões Nacionais de Qualidade do Ar, instituídos pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e aprovados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (TAVARES et al., 2010).

O IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar no país, assim como os respectivos métodos de referência, por meio da Resolução CONAMA de nº 03 de 28/06/90 (CONAMA, 1990) e (BUCCO, 2010).

Conforme consta no artigo segundo da Resolução CONAMA Nº 03/90, estabelece-se os seguintes conceitos (CONAMA,1990):

- Padrões Primários de Qualidade do Ar: *“são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.”*
- Padrões Secundários de Qualidade do Ar: *“são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.”*

Há uma série de fatores que dificultam a determinação das plumas de contaminação atmosférica: tipificação das fontes de emissão, regime de vento, condições de estabilidade atmosférica e topografia da região estudada (BARBON; GOMES, 2010).

A Figura 8 explica a forma de mensurar o grau de exposição a um determinado poluente atmosférico, é medindo a sua concentração. O nível desses poluentes é considerado como o final de um processo, desde o seu lançamento, até suas interações com a atmosfera, tanto químicas (reações químicas) quanto físicas (diluição).

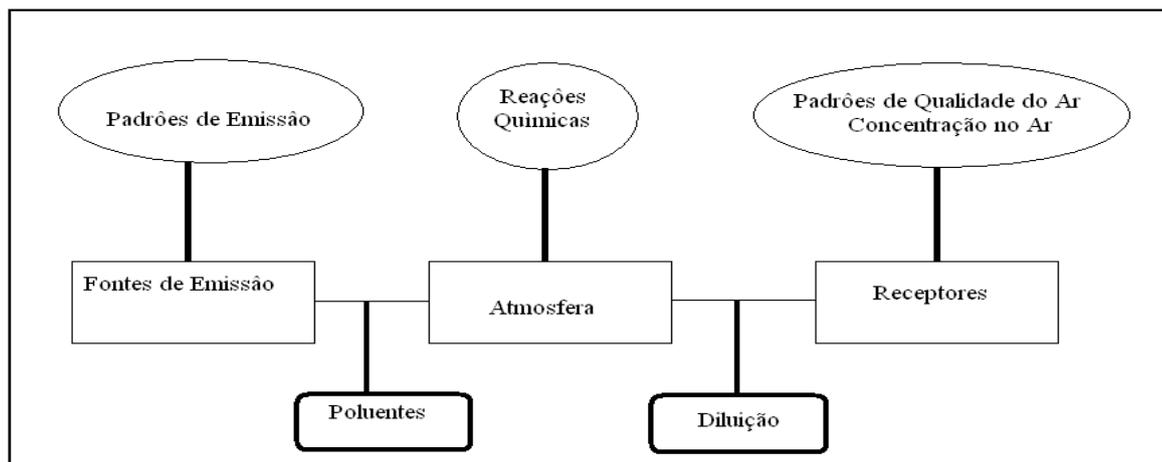


Figura 8: Relação Entre Emissão e Padrões de Qualidade do Ar
 Fonte: Adaptado de CETESB (2010) e Primo (2005).

De acordo com o que consta na resolução CONAMA nº03 de 28/06/1990, os padrões de qualidade do ar são definidos como (CONAMA, 1990):

“as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.”

De maneira mais sucinta, BUCCO (2010) define padrões de qualidade do ar como sendo *“o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente.”*

A resolução CONAMA Nº 05/89 prevê a aplicação diferenciada para padrões primários e secundários conforme o uso. Nesse sentido, o território nacional é dividido em três classes (CONAMA, 1989):

- classe I: Áreas em que a qualidade do ar seja a mais próxima da observada sem a ação humana, como por exemplo, áreas de preservação, lazer e turismo (Parques Nacionais e Estaduais, Reservas e Estações Ecológicas, Estâncias Hidrominerais e Hidrotermais).
- classe II: *“Áreas onde o nível de poluição do ar seja limitado pelo padrão secundário de qualidade.”*
- classe III: *“Áreas de desenvolvimento onde o nível de poluição do ar seja limitado pelo padrão primário de qualidade.”*

A resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90 prevê um máximo de concentração (tanto para padrão primário quanto secundário), tempo de amostragem e método de quantificação para os parâmetros avaliados, como pode ser observado na Tabela 1 (CONAMA, 1990).

Tabela 1: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar

POLUENTE	TEMPO AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PADRÃO SECUNDÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MÉTODO DE DETERMINAÇÃO
partículas totais em suspensão	24 h	240 ¹	150 ¹	HIVOL ⁴
	anual ²	80	50	
partículas inaláveis (P.I)	24 h	150 ¹	150 ¹	Separação/ Inercial/Filtração
	anual ³	50	50	
Fumaça	24 h	150 ¹	100 ¹	Refletância
	anual ³	60	40	
dióxido de enxofre	24 h	365 ¹	100 ¹	Pararosanilina
	anual ³	80	40	
dióxido de nitrogênio	24 h	320	190	Quimiluminescência
	anual ³	100	100	
Ozônio	1 h	160 ¹	160 ¹	Quimiluminescência
monóxido de carbono	1 h	10.000 ¹	10.000 ¹	Infravermelho Não Dispersive
	8h	40.000 ¹	40.000 ¹	

Notas: (1) não deve ser ultrapassado mais do que uma vez ao ano

(2) média geométrica anual

(3) média aritmética anual

(4) amostrador de grandes volumes

Fonte: Adaptado de CONAMA (1990) e CETESB (2003).

Na Europa a Qualidade do ar é um tema de grande importância para toda a comunidade e vem recebendo atenção especial, por meio do programa CAFE-Ar Limpo para a Europa ou “*Clean air for Europe*”. Desde o ano de 2010, a Comunidade Européia está buscando a criação de um quadro comum de métodos e critérios que permitam uma comparação direta da Qualidade do Ar em diferentes Estados-Membros, bem como a previsão e gestão da Qualidade do Ar (VOUKANTSIS et al., 2011). Dentro do quesito previsão, a C.E (Comunidade Européia) quer instituir um boletim diário em que conste a previsão da qualidade do ar atmosférico para o dia seguinte (VOUKANTSIS et al., 2011) e (FUENTE et al., 2011).

Segundo Kawano e Lisboa (2007), os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar são:

- distribuição de dados que gerem ações emergenciais, quando os níveis da poluição atmosférica chegarem a oferecer risco para a saúde pública;
- avaliação da qualidade do ar, para que os padrões estabelecidos pela legislação vigente possam ser respeitados;
- verificação de possíveis mudanças na qualidade do ar, devido às alterações nas emissões.

3.8 ÍNDICE DE QUALIDADE DO AR

O índice de qualidade do ar (IQA) é um parâmetro matemático utilizado pela CETESB, com o objetivo de facilitar a divulgação dos dados sobre a qualidade do ar; esse índice foi desenvolvido no Canadá e EUA (BUCCO, 2010).

O IQA atinge os seguintes parâmetros: dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. O IQA apresenta a seguinte qualificação: boa, regular, inadequada, má e péssima (BUCCO, 2010)

O cálculo do IQA é realizado da seguinte maneira: a partir dos valores obtidos após a medição, é construída uma função linear segmentada, cujos pontos de inflexão representam os padrões de qualidade do ar. A partir desta função, que mostra como o índice varia de acordo com a concentração do poluente, obtém-se um número adimensional, que se insere dentro da qualificação citada no parágrafo anterior (Tabela 2) (CETESB, 2003) e (CETESB, 2010).

Tabela 2: Índice de Qualidade do Ar

Qualidade	Índice	O ₃ (µg/m ³)	CO ppm	NO ₂ (µg/m ³)	SO ₂ (µg/m ³)
Boa	0-50	0-80	0 – 4,5	0-100	0-80
Regular	51-100	80-160	4,5 – 9,0	100-320	80-365
Inadequada	101-199	160-200	9,0 - 15	320-1130	365-800
Má	200-299	200-800	15 -30	1130-2260	800-1600
Péssima	≥ 300	≥800	≥30	≥2260	≥1600

Fonte: (CETESB, 2010).

3.9 PADRÕES DE EMISSÃO

A Resolução SEMA 054 de 2006 estabelece critérios e valores para as emissões industriais no Estado do Paraná, com o objetivo de minimizar os danos ambientais causados por indústrias e/ou outras fontes estacionárias passíveis de poluição. Essa resolução serve de instrumento para as avaliações periódicas das emissões industriais, que devem ser realizadas por meio de amostragem e análises nas chaminés e dutos de um certo processo industrial (CT AMBIENTAL, 2008)

Segundo a Resolução SEMA 054 de 2006, os padrões de emissão são os limites máximos permitidos a serem lançados na atmosfera por fontes estacionárias potencialmente poluidoras, e tais padrões são determinados de acordo com algumas

variáveis como: tipo de combustível, potência térmica, sistema de combustão e produto a ser processado (SEMA, 2006).

O padrão de emissão geralmente é apresentado na forma de concentração gravimétrica (mg/Nm^3), que se refere às condições de 1013 mbar, 0°C e base seca; nos casos em que a condição referencial de oxigênio é definida, é necessária a aplicação da Equação 24 (SEMA, 2006):

$$C_R = (21 - O_R / 21 - O_M) C_M \quad (24)$$

Onde:

- C_R : concentração corrigida de NO_x para condições referenciais em mg/Nm^3
- O_R : concentração referencial de Oxigênio em % por volume
- O_M : concentração medida de Oxigênio em % por volume
- C_M : : concentração medida de NO_x em mg/Nm^3

De acordo com o artigo 5º da SEMA 054, as fontes potencialmente poluidoras deverão atender aos padrões de emissão até dezembro de 2007; o artigo 4º cita que a critério do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), os limites máximos de emissão serão diferenciados em função da classificação de usos pretendidos para áreas diversas (SEMA, 2006).

4. METODOLOGIA

Para verificar a diferença nas emissões de NO_x entre fornos convencionais (três unidades) e fornos *Low NO_x* (duas unidades), foi realizado um estudo de caso na empresa X, baseado nos dados fornecidos pela própria empresa. Esses dados fazem parte dos relatórios que compõem o monitoramento periódico da empresa no período entre os anos de 2007 e 2010.

O estudo de caso pode ser dividido em:

- levantamento de dados;
- metodologia aplicada nas medições dos gases;
- estudo e descrição dos fornos;
- descrição do processo de combustão;
- comparação das emissões entre os dois tipos de fornos;
- verificação das correlações entre os parâmetros do processo e as emissões de NO_x , assim como as mudanças nesses parâmetros afetam as emissões.

As medidas cedidas pela empresa não são individuais e foram realizadas em duas chaminés (uma chaminé para os fornos F-1, F-2 e F-3 e outra chaminé para os fornos F-4 e F-5), ou seja, uma chaminé para cada grupo de fornos (três fornos convencionais e dois fornos *Low NO_x*). Isso é importante porque como as emissões geradas são misturadas antes da exaustão, os resultados apresentados são para os grupos de fornos e não para cada forno individualmente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESCRIÇÃO DOS FORNOS

Os fornos estudados na empresa X são divididos em dois grupos:

- Fornos Convencionais: são aqueles sem sistema de redução de emissão de NO_x (F-1, F-2 e F-3);
- Fornos *Low NO_x*: são dotados de sistema *Low NO_x*, nos quais é utilizada a tecnologia de recirculação de gases (F-4 e F-5).

Pelo grande consumo de combustível, os fornos emitem grandes quantidades de poluentes atmosféricos, como SO_2 , NO_x , CO, etc. Desse modo, para minimizar as emissões, faz-se necessária a correta aplicação dos princípios básicos de combustão, que inclui, dentre outras coisas, o controle rígido da queima.

Os fornos avaliados na empresa X são do tipo caixa, montados numa estrutura metálica, com as paredes externas em chapas de aço e as paredes internas revestidas com espessa camada de refratários. As paredes refratárias servem de isolante térmico, para evitar perda de calor das chamas para atmosfera.

Os fatores mais importantes, no que se refere a avaliação das emissões de NO_x pela empresa X, são tipo de queimadores, temperatura dos gases de combustão e combustível utilizado.

5.1.1 Queimadores de recirculação interna

Os queimadores de recirculação interna, avaliados na empresa X, realizam a reciclagem de parte dos gases de combustão no seu interior, o funcionamento desse tipo de equipamento também é citado por Garcia, 2002. A chama nesses queimadores é composta por 3 zonas, que são ilustradas na Figura 9 (GARCIA, 2002): “*zona de pré-combustão e pré-gaseificação, zona de retrocombustão e zona de combustão propriamente dita.*”

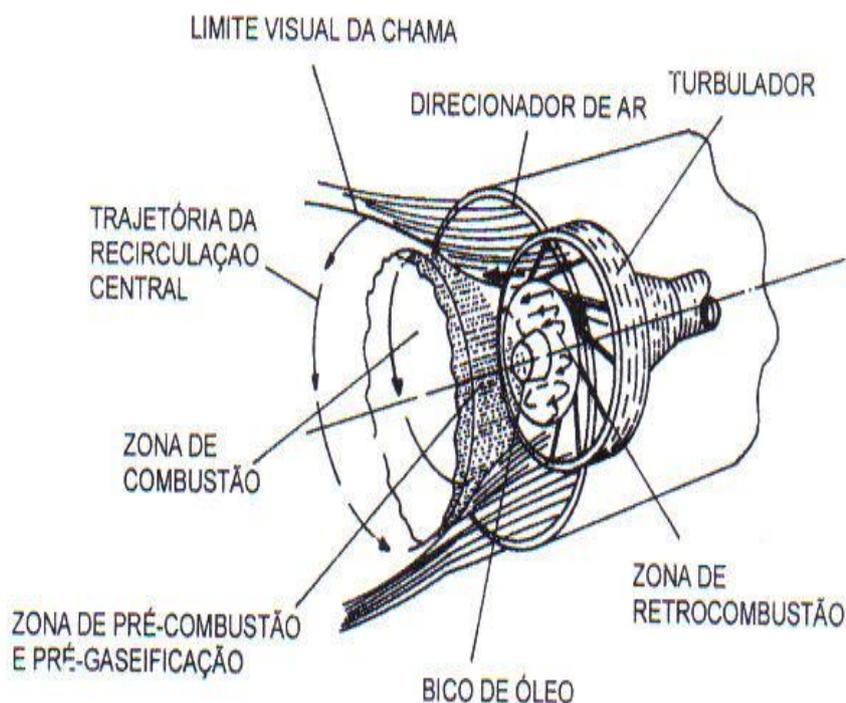


Figura 9: Esquema de Recirculação Interna
Fonte: GARCIA (2002).

5.1.2 Queimadores convencionais de queima combinada

O uso de queimadores combinados permite queimar gás e óleo, uma vez que na queima de gás uma grande parcela do ar primário é utilizado e quando a combustão do óleo é iniciada a disponibilidade de ar primário é menor o que gera chamas mais longas e com uma uniformidade menor do que o esperado (GARCIA, 2002).

5.1.3 Temperatura dos gases de combustão

De acordo com as informações cedidas pela empresa em questão, as temperaturas máximas nas bases das chaminés de 440°C no F-1; 450°C no F-2 e F-3; e 500°C no F-4 e F-5, essas temperaturas se relacionam com a economia de energia e com danos aos equipamentos, uma vez que as temperaturas máximas das

radiações de 890°C no F-1, F-2 e F-3, e 940°C no F-4 e F-5 são para evitar danos nos suportes das serpentinas da radiação e base da convecção.

5.1.4 Combustíveis

Na empresa X são utilizados os seguintes combustíveis: resíduo asfáltico, gás combustível, combustível amoniacal e gás natural.

Na volatilização dos asfaltenos ocorre formação de coque, além do que uma parte do NO_x formado durante o processo de combustão é oriundo dos asfaltenos, uma vez que na composição dos asfaltenos está presente nitrogênio (SOUZA, 2010). A porcentagem de nitrogênio presente no RAS (resíduo asfáltico) está descrita na Tabela 3:

Tabela 3: Composição do RAS

Análise elementar	% mássica
Carbono	82,67
Hidrogênio	7,64
Oxigênio	1,00
Nitrogênio	7,85
Enxofre	0,89

Fonte: SOUZA (2010)

Em relação aos asfaltenos oriundos do Resíduo Asfáltico utilizado pela empresa, não foram disponibilizadas maiores informações, a não ser em relação à alimentação; o mesmo ocorreu com todos os outros combustíveis.

O consumo de gás combustível na empresa X segue as mesmas proporções da vazão total de carga. Porém, esses valores possuem erros sistemáticos de processo, de instrumentos com defasagem ou fora de operação, o que inviabiliza a utilização dos valores de consumo de combustível para qualquer cálculo analítico. O gás combustível foi o único cujas informações sobre a composição foram fornecidas pela empresa X. Segundo a empresa a porcentagem de nitrogênio é de 12,7%(m/m).

Conforme citado, a empresa X também utiliza gás natural, sendo que a sua composição pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4: Composição do Gás Natural Bruto em Algumas Regiões

País / Campo	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME						Densidade	Poder Calorífico Superior (MJ / Nm ³)
	Metano CH ₄	Etano C ₂ H ₆	Propano C ₃ H ₈	C ₄ e Maiores	CO ₂	N ₂		
USA./Panh.	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
USA./Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	36,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

Fonte: Extraído de GASNET (2007)

5.2. MEDIÇÃO DOS GASES

5.2.1 Equipamento

O equipamento utilizado para a realização das medidas de NO_x e de excesso de ar foi o Ecoline 6000 da Eurotron. No Brasil, o equipamento é assistido pela ECIL TEMPERATURA INDUSTRIAL (Figuras 10 e 11). Esse equipamento é composto por duas unidades básicas: a unidade de análise de gás e a unidade de controle remoto.. Na interface com o operador existe um teclado para a entrada de dados. Os dados obtidos podem ser visualizados, armazenados e impressos. Os sensores eletroquímicos do equipamento têm uma longa duração, mas devem ser trocados ao fim de sua vida útil (em torno de 2 a 3 anos) (PRIMO, 2005) e (TEIXEIRA, 2005).



Figura 10 – Ecoline 6000



Figura 11 – Etiqueta de Calibração

5.2.2 Escolha dos pontos de amostragem

Os fornos da empresa possuem chaminés individuais, que são utilizadas para direcionar os gases de combustão para a atmosfera, quando não se trabalha com a tiragem balanceada (no caso de tiragem natural ou tiragem forçada), e chaminés principais, que coletam os gases dos pré-aquecedores de ar dos fornos para a atmosfera. Na Figura 12 pode ser observado um dos pontos de amostragem em uma das chaminés. Existem duas chaminés principais, sendo uma para os fornos F-1, F-2 e F-3, que possuem queimadores convencionais, e outra para os fornos F-4 e F-5, que possuem queimadores *Low NO_x*. Desta forma, torna-se possível a comparação entre as emissões de NO_x a partir de queimadores que utilizam diferentes tecnologias (convencional e *Low NO_x*), objetivo do trabalho.

Para todos os casos, os pontos de amostragem estão dispostos conforme a determinação destes em dutos e chaminés de fontes estacionárias, conforme a ABNT/NBR 10701/89. Nesse caso, são utilizados quatro flanges dispostos a um ângulo de 90° do fluxo da chaminé.



Figura 12 – Ponto de Amostragem na Chaminé

5.2.3 Realização das medidas

Na referida empresa, são efetuadas medições semestrais de espécies emitidas pelos fornos, tais como NO_x , SO_x , CO , CO_2 , O_2 , material particulado, entre outros, conforme Resolução SEMA 54/2006 – PR, pelo Instituto Ambiental do Paraná.

As amostragens são feitas nas duas chaminés principais dos fornos por empresas especializadas, como é o caso da Similar Tecnologia e Automação, que é responsável pela calibração de equipamentos e por medidas de gases atmosféricos. Os pontos de amostragem ficam a aproximadamente 80 metros do chão, conforme ilustra a Figura 12.

Após aberto o flange, é inserida a sonda e ligado o equipamento, conforme a Figura 13. É importante nesse momento aguardar a estabilização das indicações no aparelho, o que pode levar até 30 minutos. Logo após, iniciam-se as medições contínuas usando o aparelho Ecoline 6000, da Eurotron. Usualmente são feitas de 10 a 15 médias das emissões, sendo uma média por minuto, e depois é feita a média de todos esses valores, que é considerada a medição oficial.



Figura 13: Sonda Inserida no Ponto de Amostragem

No caso de serem efetuadas medições nas chaminés individuais dos fornos, é imprescindível que o *damper* manual (regulador de vazão) esteja aberto, para que se tenha o fluxo dos gases de combustão preferencialmente por ali. Caso contrário,

os gases a serem medidos podem estar sendo direcionados para a chaminé principal, tornando a amostragem errônea.

5.3 EMISSÕES DOS FORNOS

5.3.1. Emissões dos Fornos Convencionais

As Tabelas 5 e 6 foram fornecidas pela própria empresa, já que a mesma realiza o monitoramento das emissões gasosas, fazendo em média três medições ao ano, sendo medidos os seguintes parâmetros: NO_x, CO, O₂, vazão e temperatura.

Os valores recebidos são médias das medidas instantâneas, sendo que devido à flutuação do leito, o tempo de análise é bastante variável, ou seja, são necessários tempos diferentes para que o valor descrito no equipamento se torne constante.

Os valores descritos nas Tabelas 5 e 6 são referentes às medições da chaminé responsável pelas emissões dos fornos F-1, F-2 e F-3.

Tabela 5: Parâmetros de Emissão entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2 e F-3)

DATA	PONTO	HORA INÍCIO	HORA FINAL	NO _x (mg/Nm ³)	NO _x corrigido (mg/Nm ³)	CO (mg/Nm ³)	CO corrigido (mg/Nm ³)	O ₂ (%)	Temperatura na chaminé °C
05/06/2007	01	16:49	18:11	525	826,8	4	6,3	9,57	N.R
09/01/2008	02	14:19	14:31	409,9	594,1	50	72,5	8,58	N.R
11/06/2008	03	16:26	17:14	238	280,3	1466	1726	4,02	N.R
25/06/2008	04	13:26	14:52	673,8	923	1	1,4	7,86	195
10/12/2008	05	11:59	12:15	179,4	350,6	80,6	157,5	11,79	161
23/06/2009	06	10:40	10:51	345	501,2	196	284,7	8,61	170
22/12/2009	07	11:28	11:39	270	390	0	0	8,54	150
07/07/2010	08	10:21	10:30	332,7	543,4	77	125,8	9,98	158,1
16/11/2010	09	15:50	16:08	417	562,7	0	0	7,66	188,14

Nota: N.R (medida não realizada)

Tabela 6: Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2 e F-3)

DATA	PONTO	HORA INÍCIO	HORA FINAL	Vazão (Nm ³ /h)	NO _x emissão por hora (kg/h)	NO _x emissão anual (t/a)	CO emissão por hora (kg/h)	CO emissão anual (t/a)
05/06/2007	01	16:49	18:11	173713	91,199	781,4	0,695	6
09/01/2008	02	14:19	14:31	127635	52,318	448,3	6,382	54,7
11/06/2008	03	16:26	17:14	5970	1,421	12,2	8,752	75
25/06/2008	04	13:26	14:52	183522	123,657	1059,5	0,184	1,6
10/12/2008	05	11:59	12:15	203005	36,419	312	16,362	140,2
23/06/2009	06	10:40	10:51	174396	60,167	515,5	34,182	292,9
22/12/2009	07	11:28	11:39	140131	37,835	324,2	0	0
07/07/2010	08	10:21	10:30	135519	45,087	386,3	10,435	89,4
16/11/2010	09	15:50	16:08	213754	89,135	763,7	0	0

Nas Tabelas 7 e 8 são fornecidos outros dados de medidas realizadas pela ECIL, dados esses que também são de parâmetros operacionais do sistema estudado.

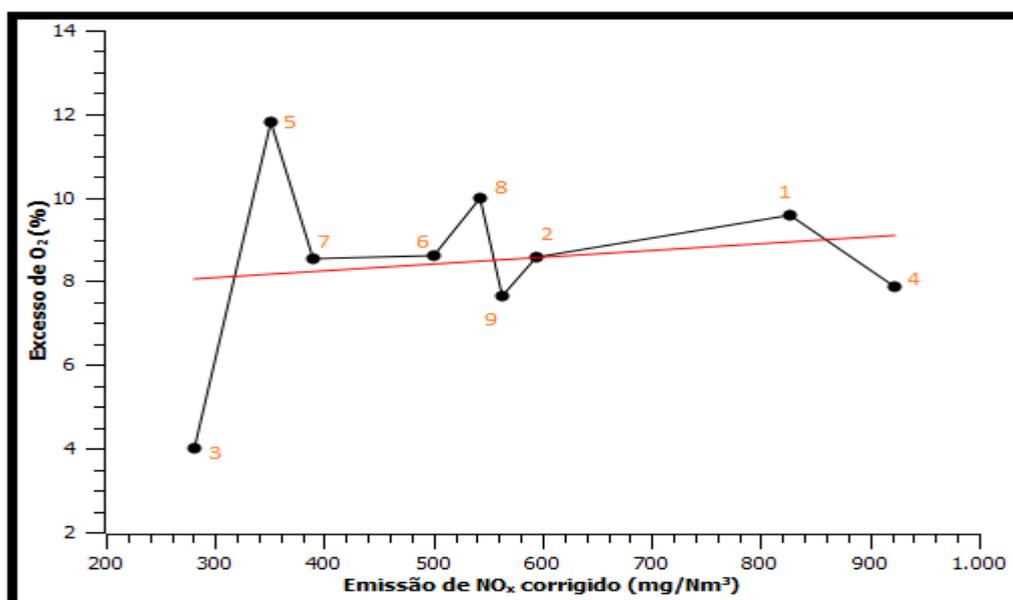
Tabela 7: Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2 e F-3)

DATA	PONTO	NO _x corrigido (mg.Nm ⁻³)	NO _x emissão por hora (kg/h)	% de O ₂ Fixo	Vazão Total de Carga (m ³ /d)	Alimentação de Gás Combustível (Nm ³ /h)
10/12/2008	05	350,6	36,419	3,38	20663,96	8345,2
23/06/2009	06	501,2	60,167	3,41	22793,76	9602,01
22/12/2009	07	390	37,835	2,68	23814,28	9793,3
07/07/2010	08	543,4	45,087	2,57	21111,93	9451,3

Tabela 8: Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-1, F-2 e F-3)

DATA	PONTO	Consumo de Óleo Combustível (t/h)	Vazão de ar do PAF p/ o Forno (t/h)	Teto da Radiação (°C)	Base da Chaminé (°C)	Consumo Total de Combustível (t/h)
10/12/2008	05	2,4	166,62	779,65	364,07	11,49
23/06/2009	06	6,45	195,14	810,71	376,7	16,91
22/12/2009	07	9,78	197,68	845,83	377,14	20,45
07/07/2010	08	4,56	190,55	832,06	378	14,85

O Gráfico 1 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e o excesso de oxigênio para fornos dotados de queimadores convencionais.

Gráfico 1: Emissão de NO_x em função do excesso de O₂

Pode-se observar, de acordo com os resultados mostrados no Gráfico 1, que houve uma baixa correlação entre o excesso de ar e a emissão de NO_x corrigido ($R=0,0266$). Isso pode ser explicado pela forma como as medidas são realizadas, pois estas são feitas através de um dispositivo similar a uma janela e a velocidade do vento no exterior pode provocar variações bruscas nos valores medidos, especialmente quando não se utiliza ventosas para a realização das medidas. Nesse contexto, embora a empresa sugira o uso da ABNT/NBR 10701/89, esta não foi seguida rigorosamente nas medidas acompanhadas durante a realização do estudo de caso. Sendo assim, acredita-se que nas outras medidas fornecidas pela empresa

(entre 2007 e 2010), esses procedimentos também foram realizados da forma adequada. Os valores de O_2 (%) acima de 3%, que é o referencial, podem ser considerados um bom indicativo do processo de combustão, uma vez que uma quantidade menor de O_2 utilizada na combustão, indica que menos NO_x foi formado, já que esse parâmetro é uma medida de emissão.

O Gráfico 2 descreve a relação entre a emissão de NO_x e a temperatura para fornos dotados de queimadores convencionais.

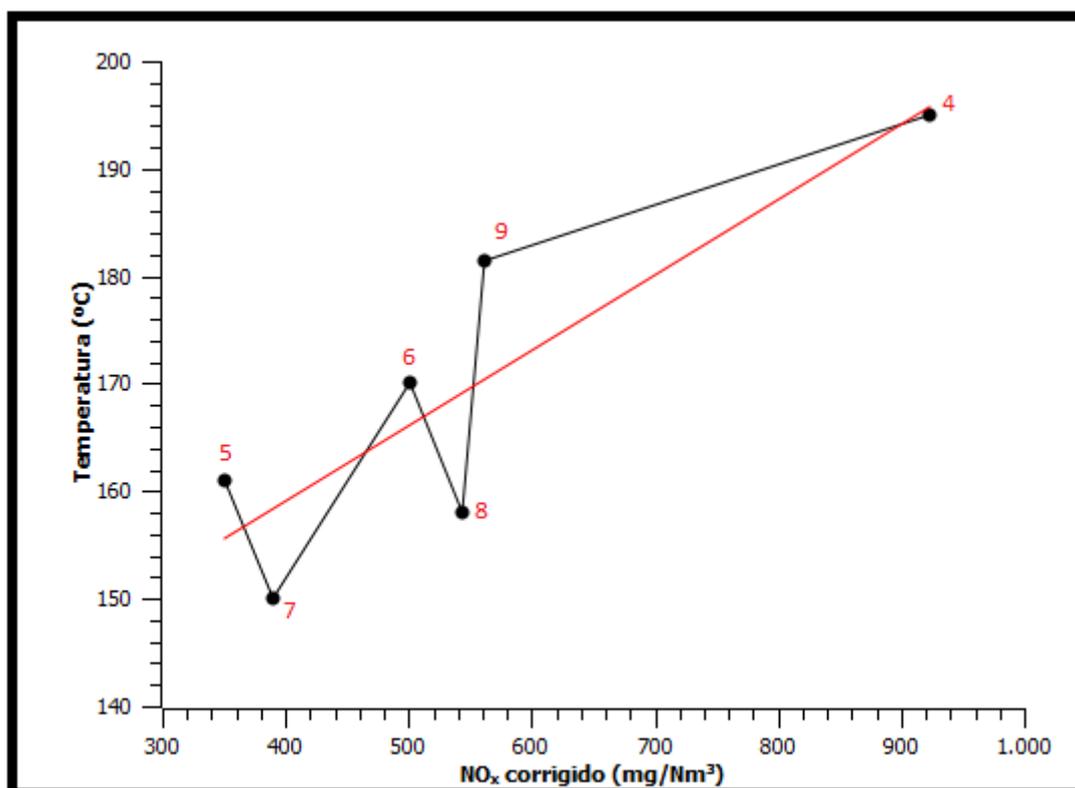


Gráfico 2: Emissão de NO_x em função da temperatura

Conforme o observado no Gráfico 2, o coeficiente de correlação é 0,740, o que é aceito por muitas literaturas, por exemplo TEIXEIRA (2005) apresentou gráficos onde o R^2 ficou abaixo de 0,50. Este é um comportamento esperado para o sistema, principalmente no caso estudado, já que segundo os dados técnicos fornecidos pela empresa, o NO_x gerado é classificado como térmico e a correlação entre NO_x e a temperatura confirma a informação da empresa.

O Gráfico 3 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e a emissão de CO corrigido para fornos dotados de queimadores convencionais.

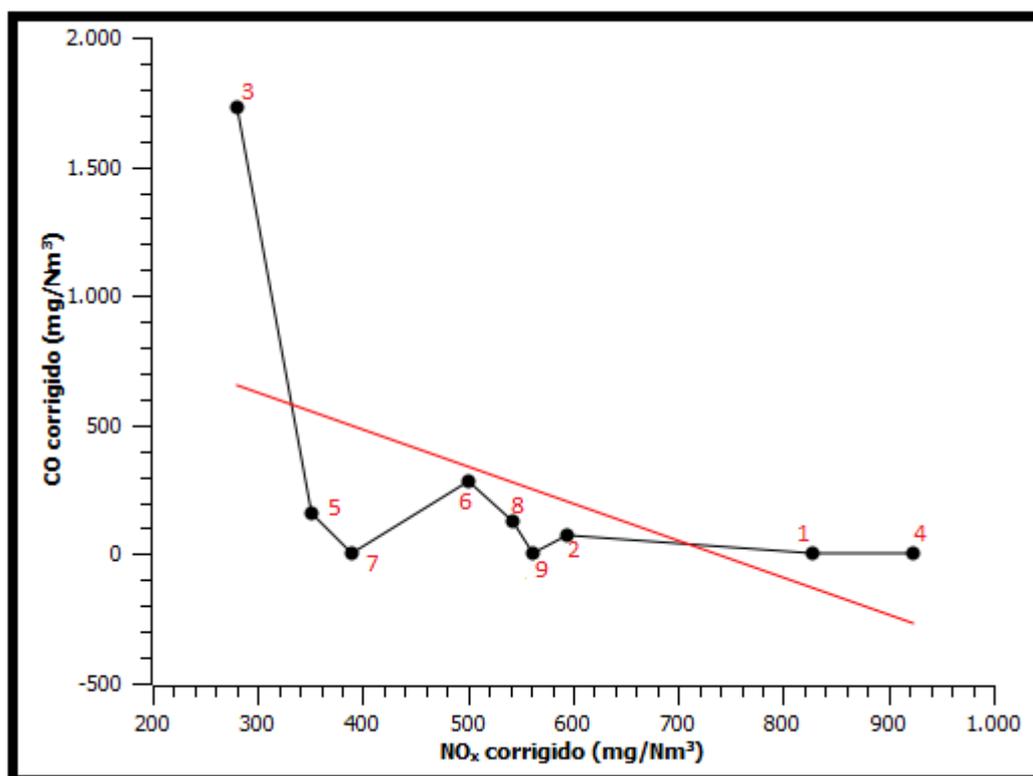


Gráfico 3: Emissão de NO_x em função da emissão de CO

Analisando-se o Gráfico 3, observa-se que o aumento da concentração de CO implica na diminuição dos níveis de NO_x, apesar do gráfico indicar uma baixa correlação (0,290). No gráfico fica claro que o ponto 3 apresenta uma alta dispersão em torno da média, sendo que essa medida provavelmente deveria ter sido descartada, pois deve ser errônea. Esse gráfico também indica que a razão da mistura combustível/ar deve ser superior a 0,90, de acordo com Raggi (2005), conforme ilustrado na Figura 14.

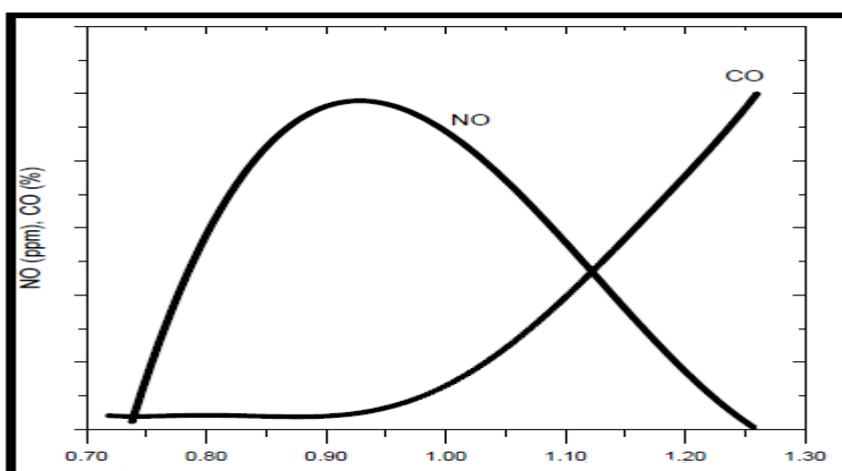


Figura 14: Razão de Equivalência da Mistura Combustível/Ar
Fonte: Raggi (2005)

O Gráfico 4 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e o excesso de oxigênio para fornos dotados de queimadores convencionais.

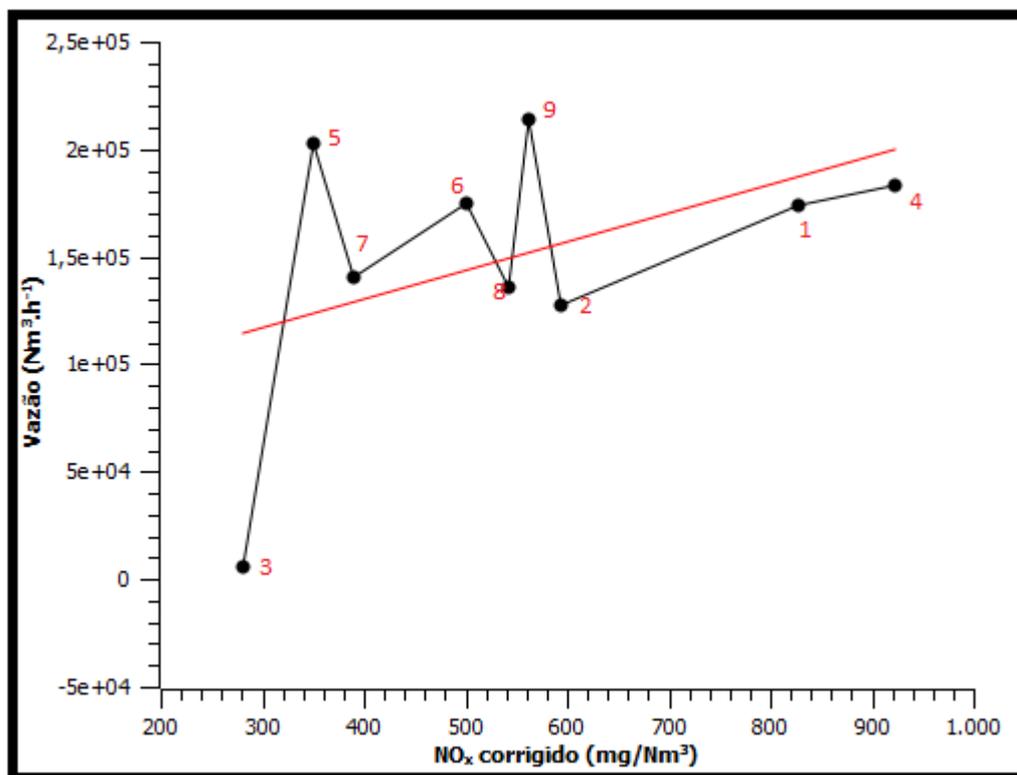


Gráfico 4: Emissão de NO_x em função da vazão

De acordo com a análise do Gráfico 4, pode-se observar que mesmo para uma vazão quase nula (ponto 3), os níveis de emissão de NO_x apresentavam um valor considerável ($280,3 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$). Esse valor é explicado pela alimentação do forno, que normalmente é feita com gás combustível, que conforme a empresa apresenta 12,7% (m/m) de nitrogênio na sua composição, e óleo de resíduo de asfalto; no entanto, no dia dessa campanha (11/06/2008), a alimentação do sistema havia sofrido uma alteração, sendo utilizado gás amoniacal e gás natural.

O Gráfico 5 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e o percentual de de oxigênio fixo para fornos dotados de queimadores convencionais.

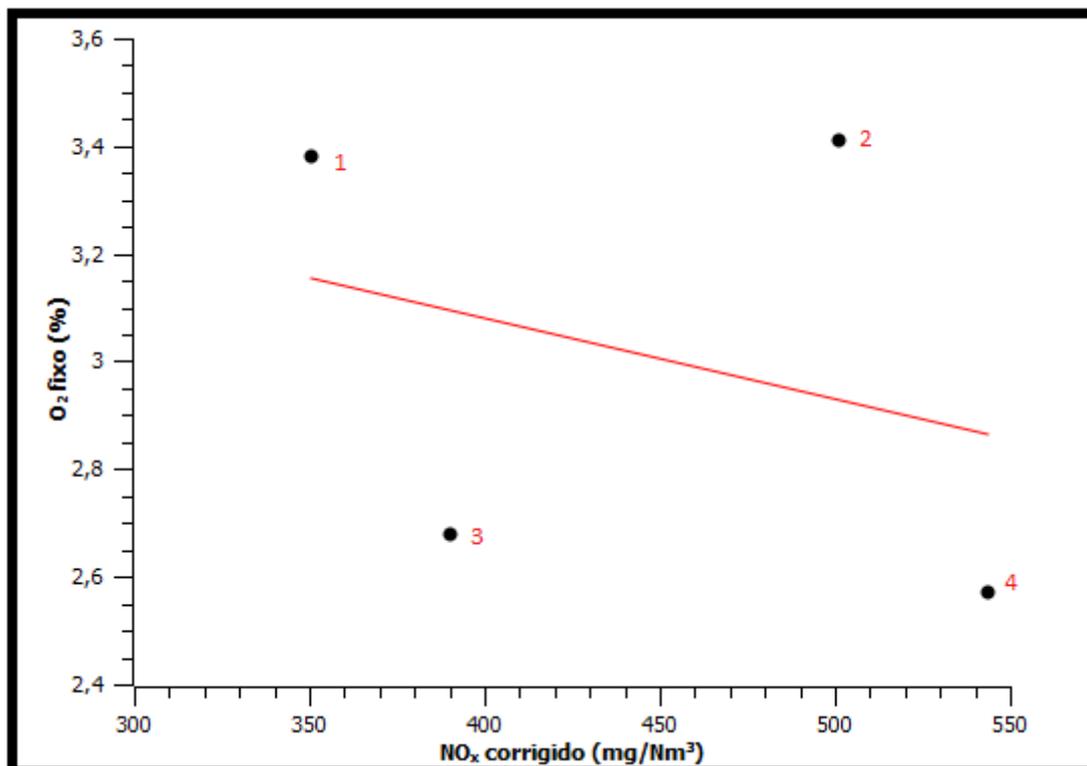


Gráfico 5 : Emissão de NO_x em função do percentual de O₂ fixo

Conforme o observado no Gráfico 5 apresenta uma correlação muito baixa (0,095), sendo essas medidas referentes ao teor de oxigênio disponível no sistema de combustão. Vale a pena ressaltar, que essas medidas não foram realizadas por medidores de campo e sim por um analisador de O₂ localizado dentro do próprio forno (um analisador de óxido de zircônio, ZrO₂); esse sistema, diferente do método móvel, não deveria sofrer variações elevadas, uma vez que dentro do sistema de combustão a quantidade de oxigênio não deve variar muito em intervalos curtos. Nesse contexto, a baixa correlação obtida pode ser atribuída a outras variáveis que alteram os níveis de emissão de NO_x, como temperatura e alimentação do forno.

O Gráfico 6 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e a vazão total de carga para fornos dotados de queimadores convencionais.

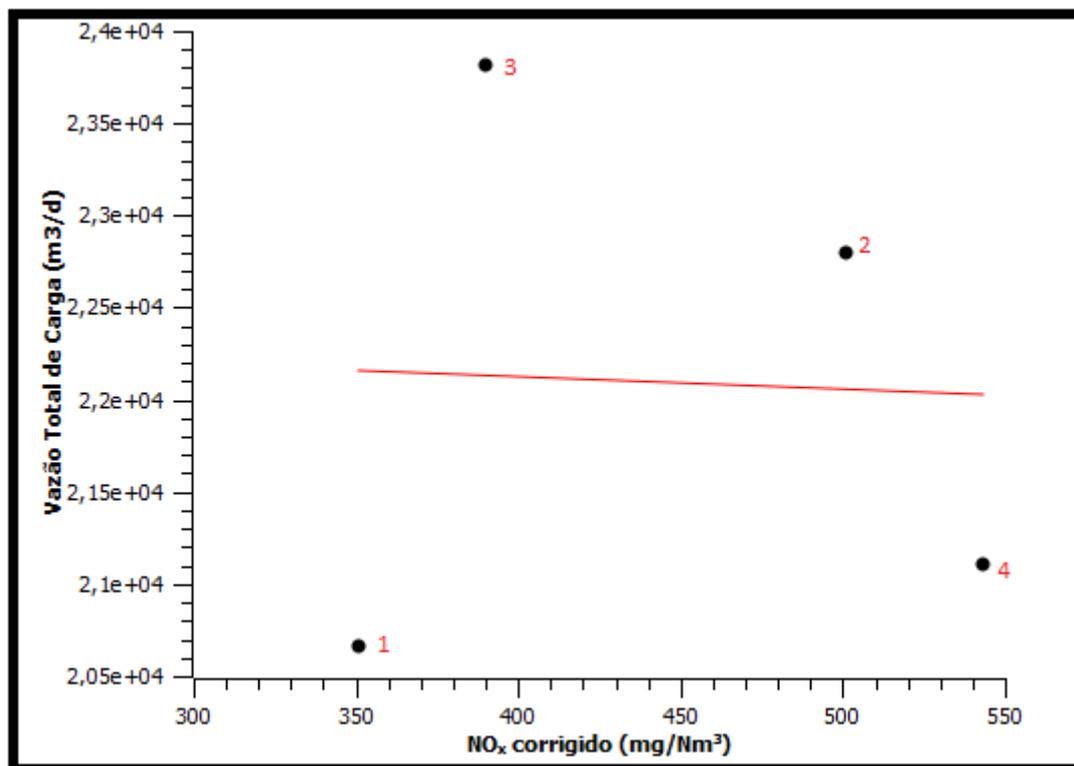


Gráfico 6: Emissão de NO_x em função da vazão total de carga

A partir dos resultados obtidos no Gráfico 6, observa-se que o R^2 é da ordem de 0,002; em princípio, este gráfico deveria apresentar um perfil semelhante ao Gráfico 4, porém um fator contribuiu para essa diferença: no Gráfico 4 a vazão a ser considerada é em $\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, enquanto que no Gráfico 6 a vazão é tratada como $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$. O termo N, significa que as medidas foram realizadas em condições normais de temperatura e pressão, pois como o volume dos gases muda com a temperatura e pressão, é necessário especificar esses parâmetros no fluxo medido. Nas indústrias a pressão padrão é de 1 atmosfera, e as condições normais de temperatura variam, geralmente é de 0°C ou 20°C . Por isso, como as condições consideradas foram diferentes, a comparação não se faz adequada.

O Gráfico 7 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e a alimentação de gás combustível para fornos dotados de queimadores convencionais.

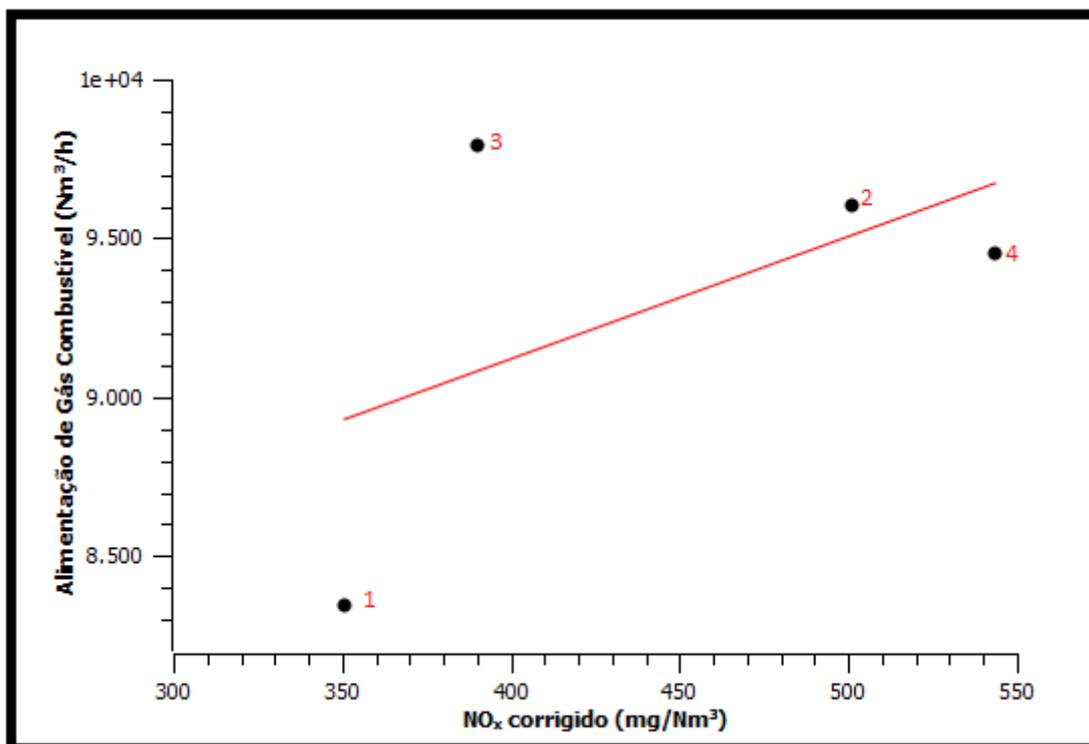


Gráfico 7: Emissão de NO_x em função da alimentação de gás combustível

Quanto a correlação encontrada no Gráfico 7, que foi de 0,286, observa-se facilmente que os pontos 1 e 3 estão bem distantes da reta que representa o *fit* linear. Para o ponto 1, nota-se que a concentração de NO_x medida deveria ser bem menor, porém, essa diferença pode ser explicada pelo fato de que no dia da medida (10/12/2008) a alimentação, que geralmente é feita com gás combustível e resíduo de asfalto diluído, teve um incremento com gás amoniacal. Já para o ponto 3, observa-se que para uma alimentação elevada, o nível de emissão de NO_x foi muito abaixo do esperado pela equação da reta; nesse caso, no dia da medida (22/12/2009), não houve mudança na alimentação do forno, o que não explica a baixa emissão. Porém, deve-se ser considerado que a temperatura de emissão do forno se encontrava bem baixa (150°C), o que diminui a formação de NO_x térmico.

O Gráfico 8 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e o consumo de óleo combustível para fornos dotados de queimadores convencionais.

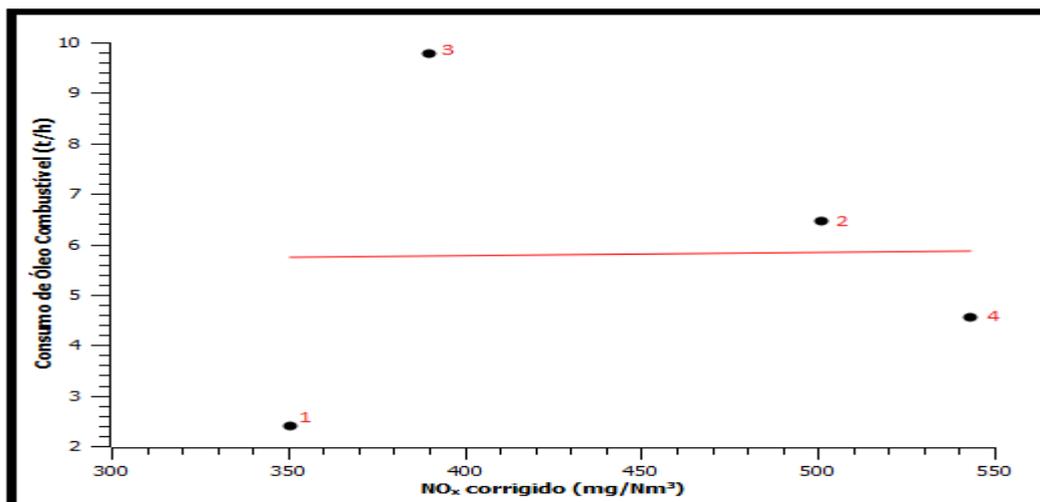


Gráfico 8: Emissão de NO_x em função do consumo de óleo combustível

A correlação referente ao Gráfico 8 foi de 0,0004, ou seja, extremamente baixo. A justificativa para essa baixa correlação é provavelmente a mesma para o Gráfico 7, já que os pontos que apresentaram maior dispersão em relação à média, são os mesmos do Gráfico 7, ou seja os pontos 1 e 3.

O Gráfico 9 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e o consumo total de combustível para fornos dotados de queimadores convencionais.

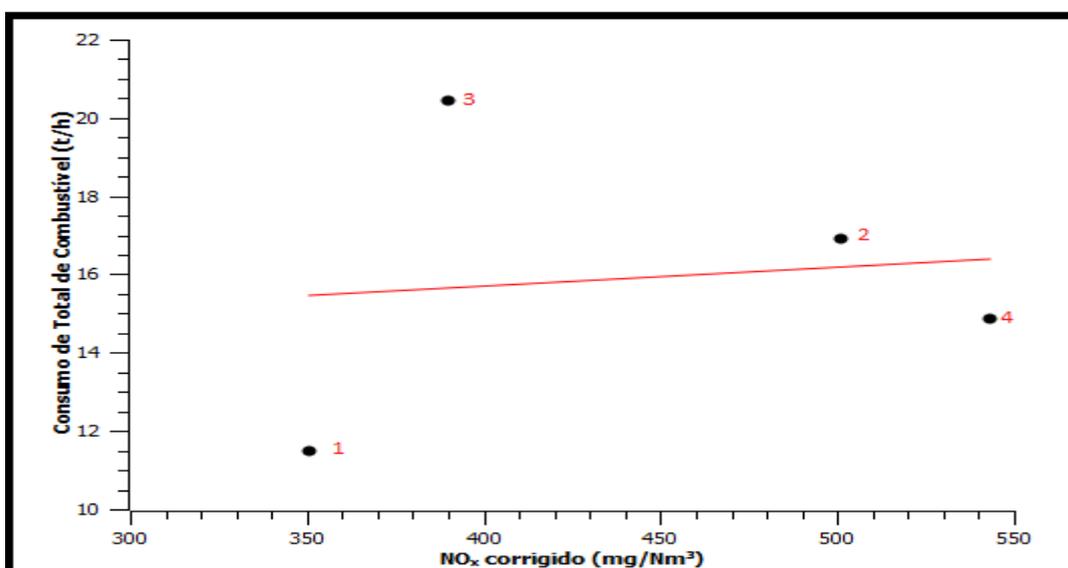


Gráfico 9: Relação entre NO_x e Consumo de Total de Combustível

Os resultados referentes ao Gráfico 9 apresentaram uma correlação de 0,0136; para um gráfico que dispõe de quatro pontos em que dois estão altamente dispersos, em relação a reta do *fit* linear, é de se esperar que o coeficiente de correlação seja baixo. Esses dois pontos são os mesmos dos gráficos anteriores,

(pontos 1 e 3) e os motivos pelos quais esses pontos apresentam essa discrepância, são os mesmos que foram relatados nos gráficos anteriores.

5.3.2 Emissões dos Fornos *Low NO_x*

As Tabelas 9, 10, 11 e 12 apresentam resultados referentes às medições da chaminé responsável pelas emissões dos fornos F-4 e F-5.

Tabela 9: Parâmetros de Emissão entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4 e F-5)

DATA	PONTO	HORA INÍCIO	HORA FINAL	NO _x (mg/Nm ³)	NO _x corrigido	CO (mg/Nm ³)	CO corrigido	O ₂ (%)	Temperatura na chaminé °C
11/06/2007	01	15:41	17:38	569	980,1	5,1	8,8	10,55	N.R
08/01/2008	02	14:03	14:21	96,6	156,4	2,5	4	9,88	N.R
25/06/2008	03	11:46	11:55	125,7	221,6	0	0	10,79	232
12/12/2008	04	10:45	10:58	178,3	308,6	87,9	152,1	10,6	N.R
26/06/2009	05	10:58	11:08	372	635,9	242	413,7	10,47	242
17/12/2009	06	09:57	10:08	181	273,8	16	24,2	9,1	225
27/05/2010	07	12:28	12:40	315,9	509,1	17,6	28,4	9,83	219,9
17/11/2010	08	15:03	15:24	91	140,4	1	1,5	9,33	163

Nota: N.R (medida não realizada)

Tabela 10: Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4 e F-5)

DATA	PONTO	HORA INÍCIO	HORA FINAL	Vazão (Nm ³ /h)	NO _x emissão por hora (kg/h)	NO _x emissão anual (t/a)	CO emissão por hora (kg/h)	CO emissão anual (t/a)
11/06/2007	01	15:41	17:38	90111	51,273	439,3	0,46	3,9
08/01/2008	02	14:03	14:21	94695	9,148	78,4	0,237	2
25/06/2008	03	11:46	11:55	67300	8,46	72,5	0	0
12/12/2008	04	10:45	10:58	114513	20,418	174,9	10,066	86,2
26/06/2009	05	10:58	11:08	66894	24,885	213,2	16,188	138,7
17/12/2009	06	09:57	10:08	67330	12,187	104,4	1,077	9,2
27/05/2010	07	12:28	12:40	75407	23,821	204,1	1,327	11,4
17/11/2010	08	15:03	15:24	55211	5,024	43	0,055	0,5

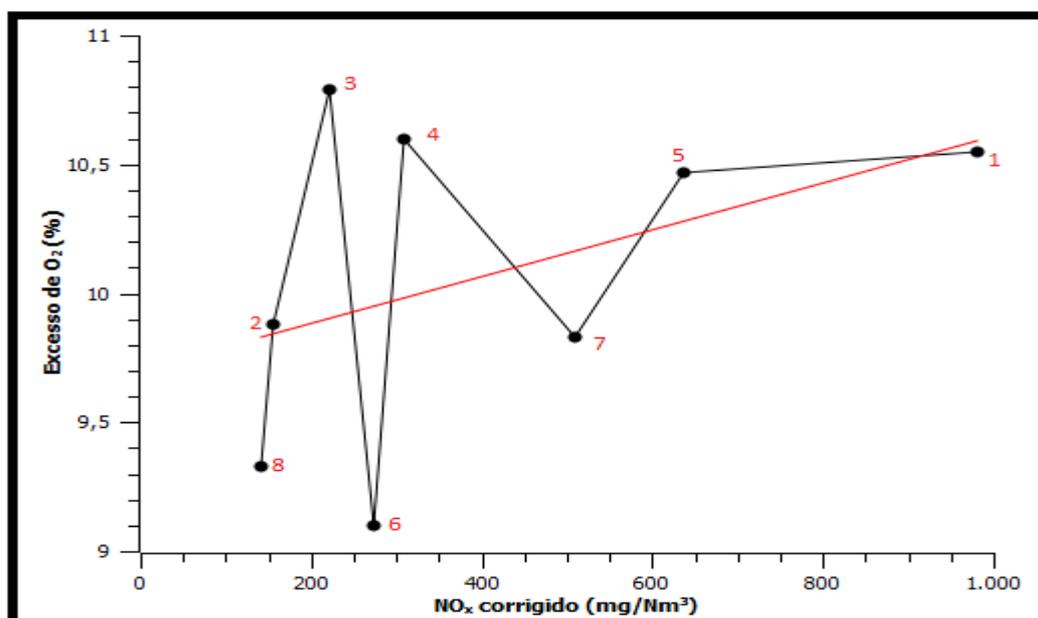
Tabela 11: Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4 e F-5)

DATA	PONTO	NO _x corrigido	NO _x emissão por hora (kg/h)	% de O ₂ FIXO	Vazão Total de Carga (m ³ /d)	Alimentação de Gás Combustível (Nm ³ /h)
08/1/2008	02	156,4	9,148	4,1	11816,84	3438,97
25/6/2008	03	221,6	8,46	5,56	12227,76	3524,17
12/12/2008	04	308,6	20,418	3,85	10477,68	2383,8
17/12/2009	06	273,8	12,187	3,18	12347,81	2842,91
17/11/2010	08	140,4	5,024	2,77	11564,45	3218,23

Tabela 12: Vazões Mássica e Volumétrica entre os Anos de 2007 e 2010 (F-4 e F-5)

DATA	PONTO	Consumo de Óleo Combustível (t/h)	Vazão de ar do PAF p/ o Forno (t/h)	Teto da Radiação (°C)	Base da Chaminé (°C)	Consumo Total de Combustível (t/h)
8/1/2008	02	0	49,59	855,22	436,02	3,75
25/6/2008	03	2,95	55,84	847,73	454,63	6,79
12/12/2008	04	0,59	43,99	782,81	418,05	3,19
17/12/2009	06	0	49,67	887,14	456,18	3,1
17/11/2010	08	0	48,23	697,37	374,76	3,51

O Gráfico 10 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e o excesso de oxigênio para fornos dotados de queimadores Low NO_x.

Gráfico 10: Emissão de NO_x em função do excesso de oxigênio

A partir da análise do Gráfico 10, estimou-se que o coeficiente de correlação entre o NO_x corrigido e o excesso de oxigênio é 0,170, ou seja, um valor abaixo do esperado para esse tipo de sistema. Essa flutuação nos valores pode ser explicada pela forma como a medida é feita, onde é aberta uma passagem entre o interior do forno e o exterior e, por consequência dessa abertura, podem ocorrer interferências do ar que vêm de fora do sistema. É bastante provável que o vento do exterior pode ter resultado em falsos positivos, pois, como comentado anteriormente, não foram usadas ventosas nas medidas acompanhadas durante o estudo de caso.

Os altos teores de oxigênio (maior que 3%) são positivos em relação à emissão de NO_x , uma vez que quanto mais oxigênio sai da chaminé, menos NO_x é formado durante o processo de combustão; entretanto, para as emissões de CO, isso não é considerado como um ponto positivo, uma vez que quanto mais oxigênio sai do sistema, maior favorável à combustão incompleta e, como consequência, ocorre uma maior emissão de CO.

O Gráfico 11 apresenta a relação entre a emissão de NO_x e a temperatura para fornos dotados de queimadores *Low NO_x*.

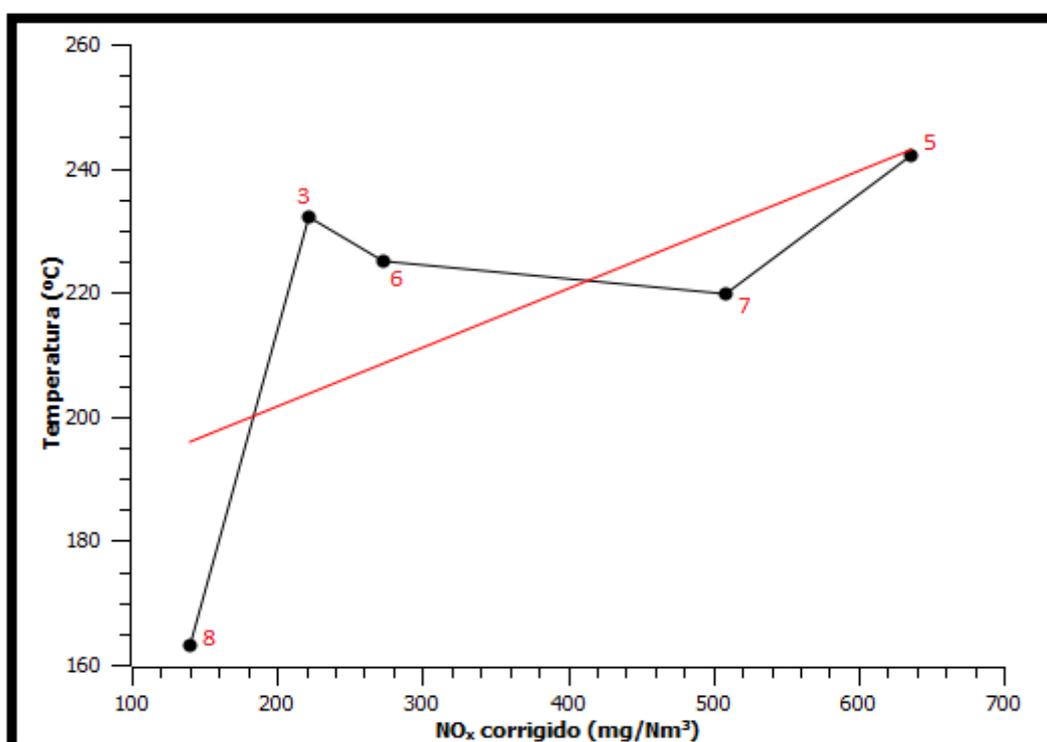


Gráfico 11: Emissão de NO_x em função da temperatura

O Gráfico 11, assim como o Gráfico 2, confirma que o NO_x gerado nesse sistema de combustão é classificado como “térmico”, já que o coeficiente de correlação é 0,4056. Esse valor poderia ser melhorado, excluindo-se o ponto 8. A partir da equação de *fit* linear ($Y= 0,095X + 182,61$), esperava-se que para a temperatura de 163°C , a concentração de NO_x deveria ser bem abaixo de 140 mg Nm^{-3} . O valor elevado dos níveis de NO_x pode ser explicado pela mudança na alimentação no dia da medida (17/11/2010), sendo as condições normais de alimentação desse forno as seguintes: 3,27 t/h de gás combustível, porém, no dia da medida, essa condição havia sido modificada para 3,54 t/h de gás combustível e, conforme fornecido pela empresa, o gás combustível apresenta em média 12,7% (m/m) de gás nitrogênio, ou seja, à medida que a alimentação de gás combustível aumenta, as emissões de NO_x sofrem um acréscimo.

O Gráfico 12 apresenta a relação entre as emissões de NO_x e as emissões de CO para fornos *Low NO_x*.

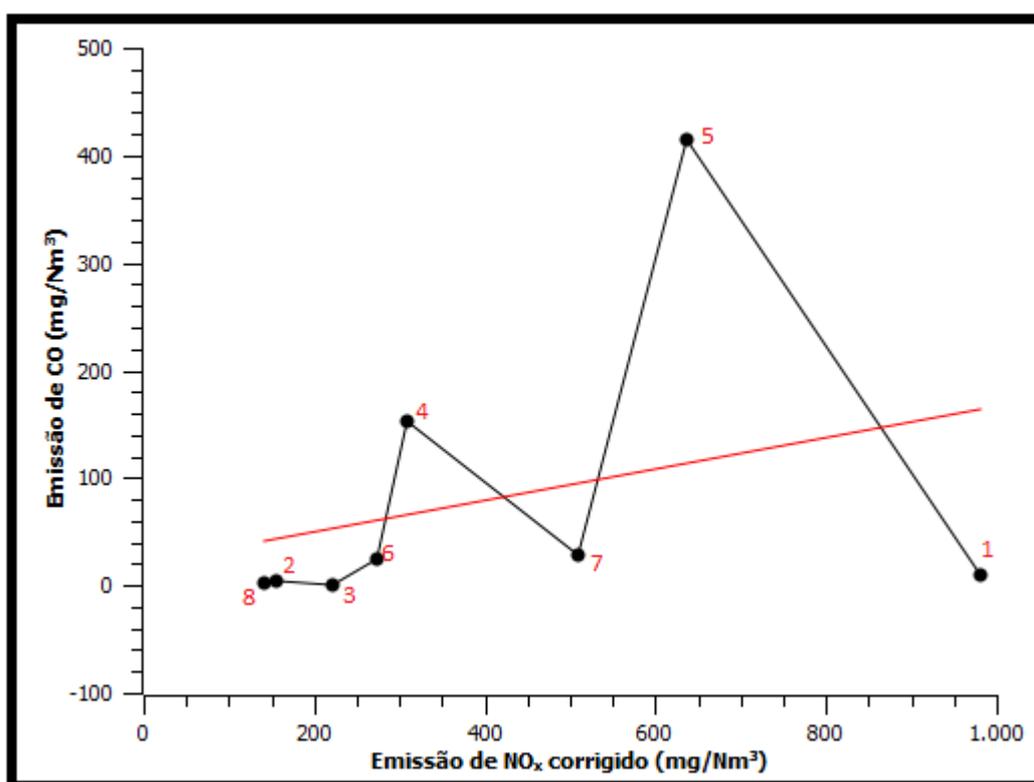


Gráfico 12: Emissão de NO_x em função da emissão de CO

Os resultados demonstrados no Gráfico 12 apresentam um coeficiente de 0,0854, o que provavelmente indica que a razão de equivalência da mistura combustível/ar está entre 1,00 e 1,25, de acordo com Raggi (2005) conforme o mostrado na Figura 14 uma que vez em certos momentos a concentração de CO aumentou com as emissões de NO_x e em outros momentos essa relação foi inversa.

O Gráfico 13 apresenta a relação entre as emissões de NO_x e a vazão volumétrica para fornos *Low NO_x*.

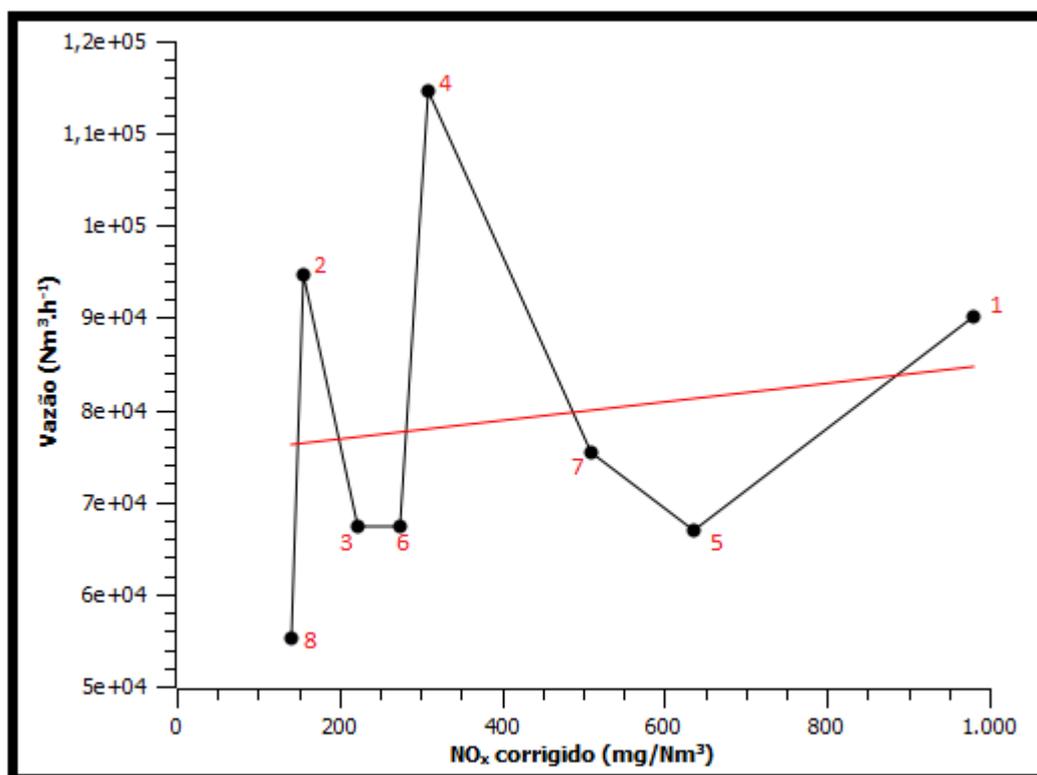


Gráfico 13: Emissão de NO_x em função da vazão volumétrica

A correlação obtida no Gráfico 13 se mostrou baixa (0,0223) e os pontos mais dispersos foram: 8, 4 e 2. Em relação ao ponto 8, a justificativa para sua dispersão é a mesma exposta no Gráfico 11. Já para o ponto 2, não foram constatadas variações significativas na operação. Entretanto, o local de medida não foi o mesmo dos demais, pois enquanto as outras medidas foram realizadas na chaminé, esta foi realizada na plataforma da chaminé a 40 metros. O ponto 4 apresentou níveis de NO_x abaixo do esperado, para as condições de operação do forno, o que pode ser explicado pela alimentação do forno, que no dia da medida foi alterada (combustível: 2,3 t/h de gás combustível e 0,3 t/h de resíduo asfáltico).

O Gráfico 14 apresenta a relação entre as emissões de NO_x e concentração de O_2 fixo para fornos *Low NO_x*.

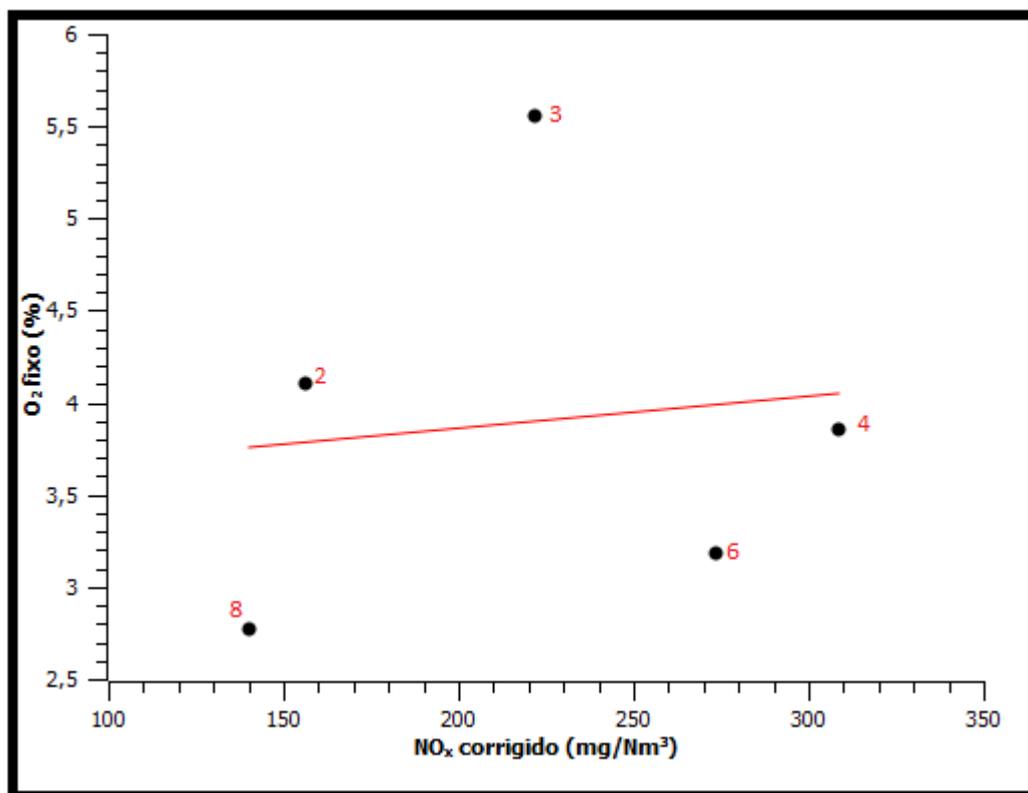


Gráfico 14: Emissão de NO_x em função do percentual de O_2 fixo

Conforme o observado no Gráfico 14, a relação entre as emissões de NO_x e as medidas de oxigênio fixo é muito baixa (0,0139); sendo que dois (pontos 8 e 3) dos cinco pontos do gráfico apresentam-se bem dispersos em relação a média.

O ponto 8 apresenta um valor para a emissão de NO_x acima do estabelecido pela equação da reta, este fato pode ser explicado por uma mudança na alimentação no dia da medida (17/11/2010), as condições normais de alimentação desse forno são as seguintes: 3,27 t/h de gás combustível, porém no dia da medida essa condição havia sido modificada para 3,54 t/h de gás combustível. Já para o ponto 3 as condições de operação não justificam os níveis de emissão abaixo do esperado, uma vez que houve uma variação na alimentação (aumento de 3,27t/h para 3,40t/h) e a temperatura de emissão é relativamente elevada, portanto para esse ponto não chegou-se à resultados convergentes.

O Gráfico 15 descreve a relação entre a emissão de NO_x e a vazão total de carga para fornos dotados de queimadores *Low NO_x*.

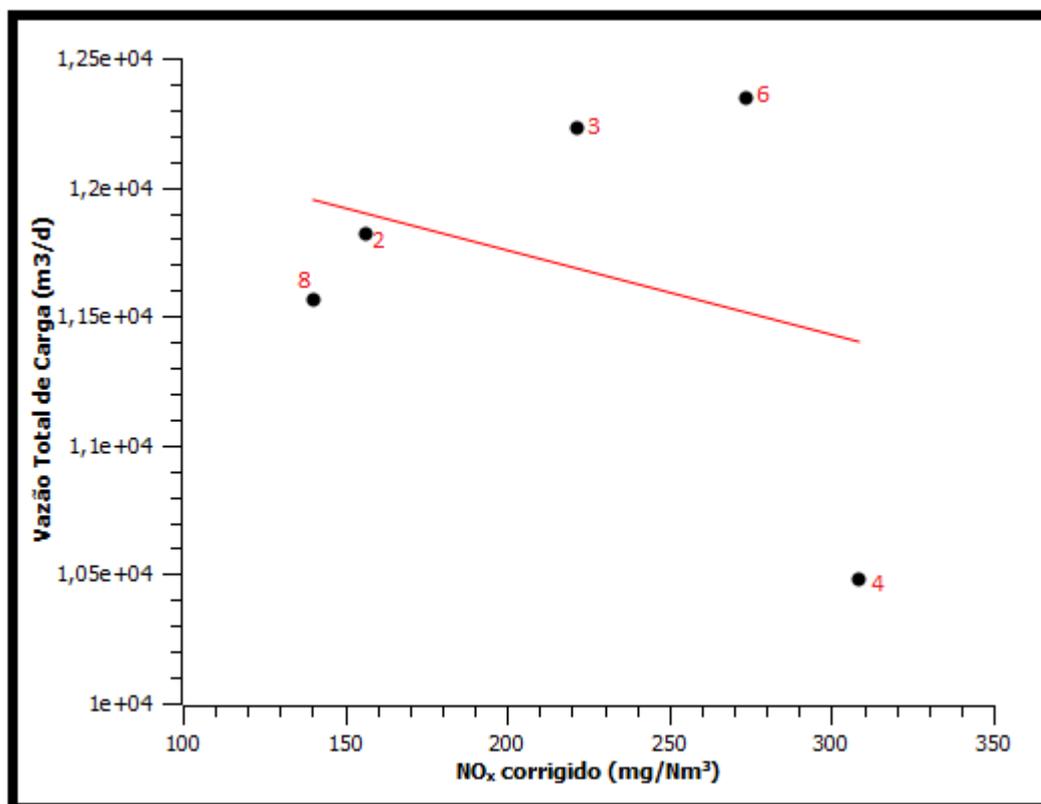


Gráfico 15: Emissão de NO_x em função da vazão total de carga

Observa-se para o Gráfico 15 que o ponto 4, além de diminuir o coeficiente de correlação de 0,9249 para 0,10120, torna o coeficiente angular negativo, o que é inesperado para a relação emissão de NO_x *versus* vazão total de carga. Esse ponto apresenta um valor de emissão muito baixo de NO_x, para condição de vazão de carga (10477,68 m³/d). No entanto, no dia da medida (12/12/2008), alimentação foi modificada de 3,27t/h de gás combustível para 0,38 t/h de resíduo asfáltico mais 2,3 t/h de gás combustível; tal modificação na alimentação, aliada a uma provável temperatura baixa de operação (uma vez que na Tabela 12 verifica-se que o teto da radiação é de 782,81 °C – valor mais baixo que as demais medidas) podem ter ocasionado uma redução tão abrupta na emissão de NO_x.

O Gráfico 16 apresenta a relação entre as emissões de NO_x e a alimentação de gás combustível para fornos *Low* NO_x.

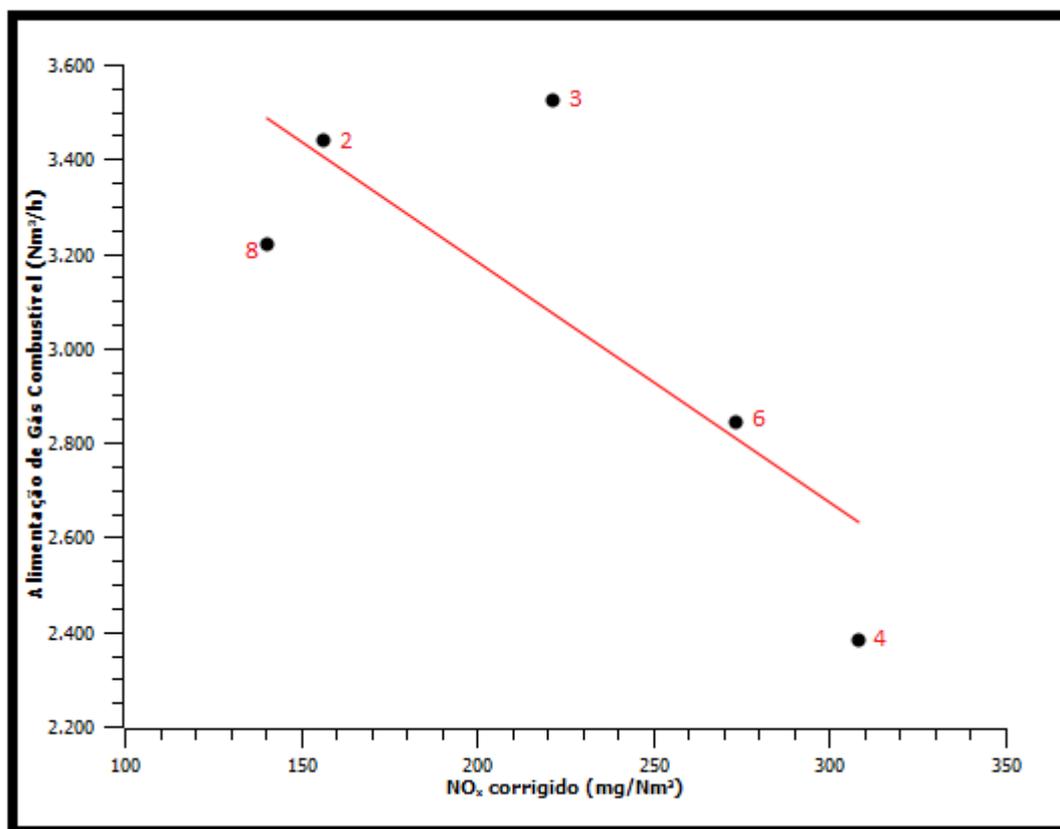


Gráfico 16: Emissão de NO_x em função da alimentação de gás combustível

A partir da análise do Gráfico 16 constatou-se um coeficiente angular diferente do esperado, pois seu valor foi negativo (-0,6180) e é sabido que conforme a alimentação de gás combustível aumenta, as emissões de NO_x também aumentam; entretanto, observa-se que os pontos 6 e 4 tornaram o coeficiente angular negativo. Para o ponto 6, observa-se uma emissão elevada para uma alimentação baixa, porém a baixa alimentação é compensada pela alta temperatura de emissão (225°C) e pela elevada temperatura no teto da radiação (887,14° C). Já para o ponto 4, as condições de operação não justificam a discrepância dessa coordenada.

O Gráfico 17 apresenta a relação entre as emissões de NO_x e o consumo de óleo combustível para fornos *Low NO_x*.

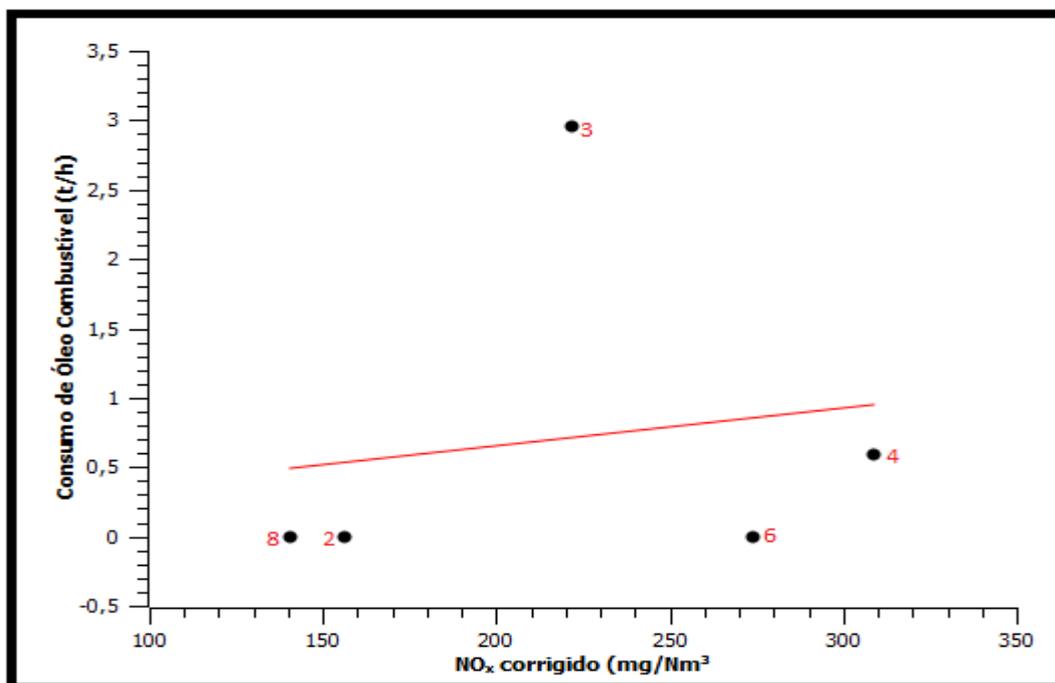


Gráfico 17: Emissão de NO_x em função do consumo de óleo combustível

O Gráfico 17 apresentou um baixo coeficiente angular (0,0230), que pode ser explicado pelo ponto 3, no qual a emissão de NO_x para um consumo de 2,95 t h⁻¹ de óleo combustível, está bem abaixo do esperado; esse fato pode ser explicado pelo sistema de recirculação de gases, que tem como objetivo minimizar tais emissões.

O Gráfico 18 apresenta a relação entre as emissões de NO_x e o consumo total de combustível para fornos *Low* NO_x.

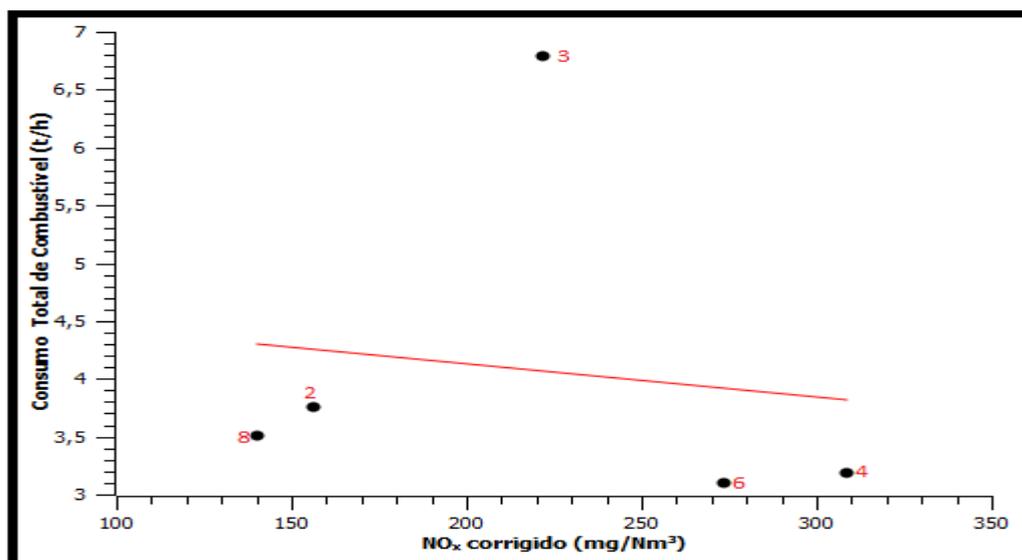


Gráfico 18: Relação entre NO_x e Consumo Total de Combustível

O perfil apresentado pelo Gráfico 18 é semelhante aos dos Gráficos 15 e 16, porém com uma inclinação menor; o motivo para esse perfil anômalo são os mesmos descritos para o Gráfico 16.

5.4 COMPARATIVO ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE FORNOS

Os dois tipos de fornos (com queimadores convencionais e com queimadores *Low NO_x*) apresentaram as mesmas tendências no que se refere as emissões de NO_x e as correlações com os parâmetros do processo de combustão (O₂, temperatura, emissão de CO, consumo de combustível, entre outros já citados).

A Tabela 13 apresenta os valores das emissões anuais de NO_x para os fornos convencionais e os fornos *Low NO_x*, sendo que tais valores correspondem as médias das medidas realizadas em quatro anos.

Tabela 13: Emissões Anuais dos Fornos Estudados

Realização da Medida	NO _x emissão ANUAL (t/a) F-1,F-2 e F-3	NO _x emissão ANUAL (t/a) F-4 e F-5
Ano 1	319,03044	80,13648
Ano 2	527,06292	74,1096
Ano 3	331,4346	178,86168
Ano 4	394,96212	106,75812

Com base nos dados da Tabela 13, plotou-se o Gráfico 19 (que apresenta a evolução das emissões de NO_x durante um período de quatro anos), a fim de se observar a diferença nas emissões de NO_x entre os dois fornos, uma vez que um deles está equipado com sistema de minimização das emissões de NO_x (F-4 e F-5), e o outro não dispõe de qualquer sistema de prevenção ou redução das emissões (F-1, F-2 e F-3).

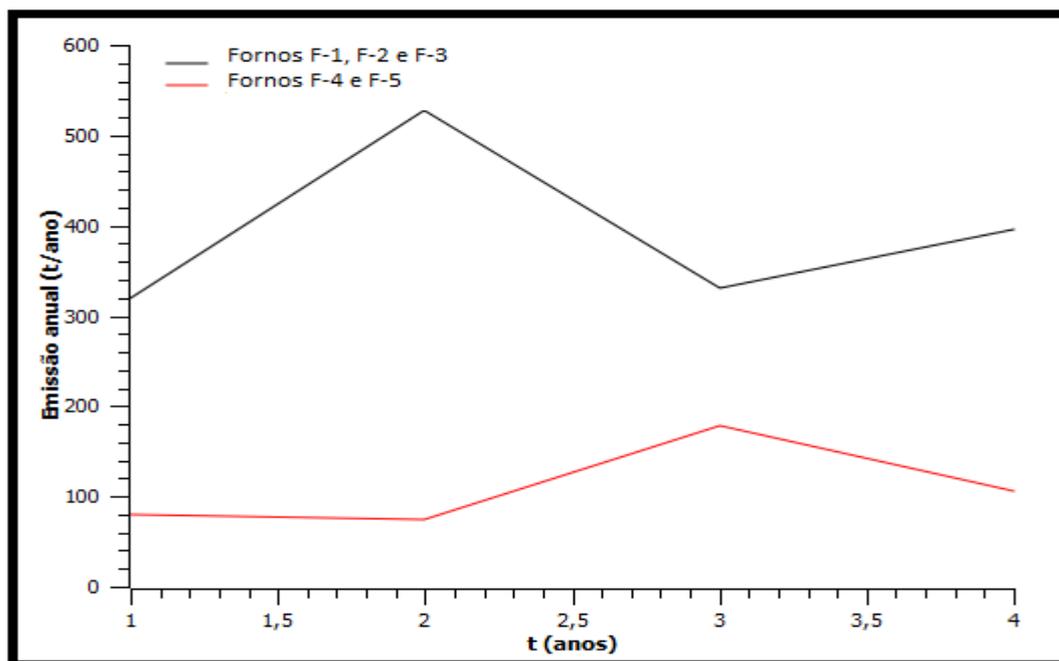


Gráfico 19: Emissão anual de acordo com o forno

De acordo com as medições realizadas e análise do Gráfico 19, os fornos que utilizam os queimadores *Low NO_x* emitem uma média quatro vezes menor de NO_x , quando comparados com os fornos que usam os queimadores convencionais, ou seja, 296,35 toneladas a menos de NO_x por ano.

Os fornos dotados do sistema *Low NO_x* possuem uma vazão de carga de aproximadamente 50% da vazão dos fornos que possuem queimadores convencionais, e devido a motivos diversos no processo, consomem aproximadamente de 40 a 45% da quantidade de combustível utilizada nos outros fornos. Devido a essa diferença na vazão dos fornos, optou-se por usar um fator de padronização nas emissões de NO_x , que é de 0,5 (consiste em multiplicar os valores obtidos nas medidas de NO_x nos fornos dotados de queimadores convencionais por 0,5). A partir da padronização, obteve-se a Tabela 14 e o Gráfico 20.

Tabela 14: Emissões Anuais Padronizadas dos Fornos Estudados

Realização da Medida	NO_x emissão ANUAL (t/a) F-1,F-2 e F-3	NO_x emissão ANUAL (t/a) F-4 e F-5
Ano 1	159,515	80,13648
Ano 2	263,531	74,1096
Ano 3	165,717	178,86168
Ano 4	197,481	106,75812

O gráfico 20 apresenta um panorama das emissões de NO_x durante quatro anos, sendo que nesse gráfico aplicou-se um fator de padronização que considera a alimentação de combustível do forno.

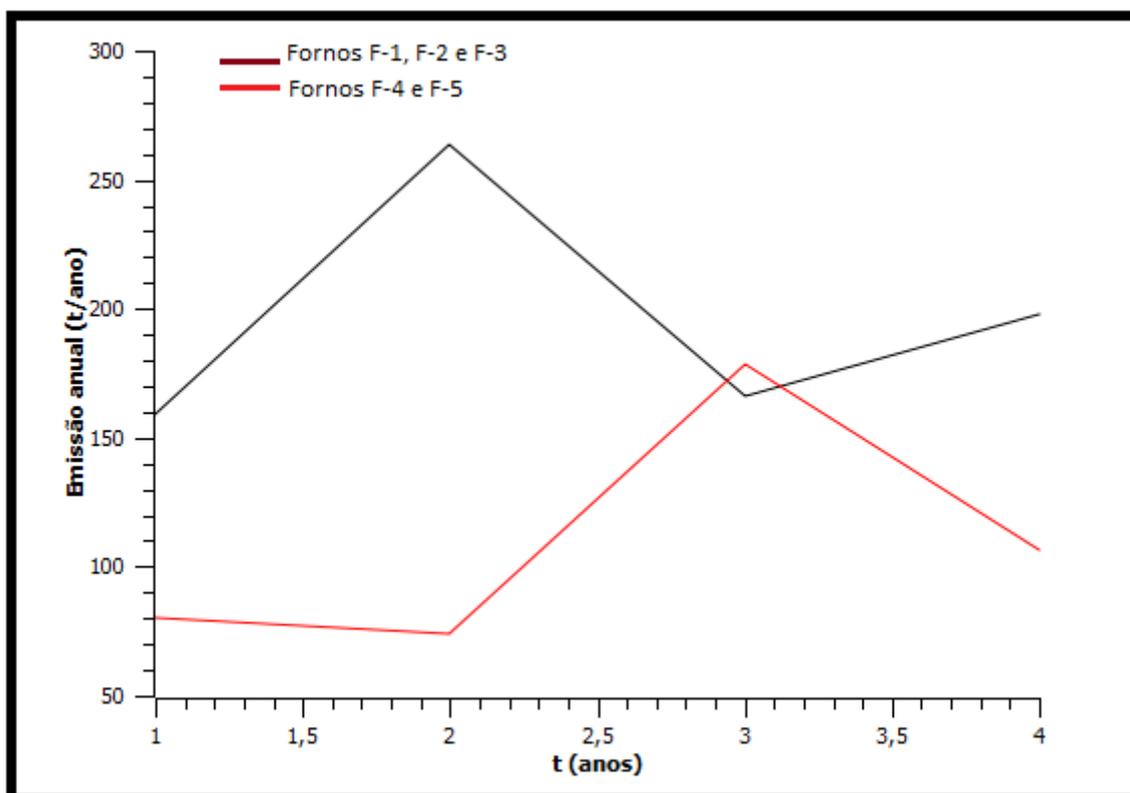


Gráfico 20: Emissão anual padronizada de acordo com o forno

Observa-se no Gráfico 20, que mesmo após a padronização, as emissões anuais provenientes dos fornos dotados de sistema *Low NO_x* são menores que as emitidas pelos fornos convencionais, sendo que observou-se uma aproximação entre as emissões no ano 3, entretanto com os dados que a empresa forneceu não conseguiu-se justificar essa tendência de aproximação.

A partir dos dados da Tabela 13 e do padrão limite estabelecido pela SEMA 054 – 2006/PR, plotou-se o Gráfico 21, que apresenta os níveis de emissão de NO_x , para os dois tipos de fornos.

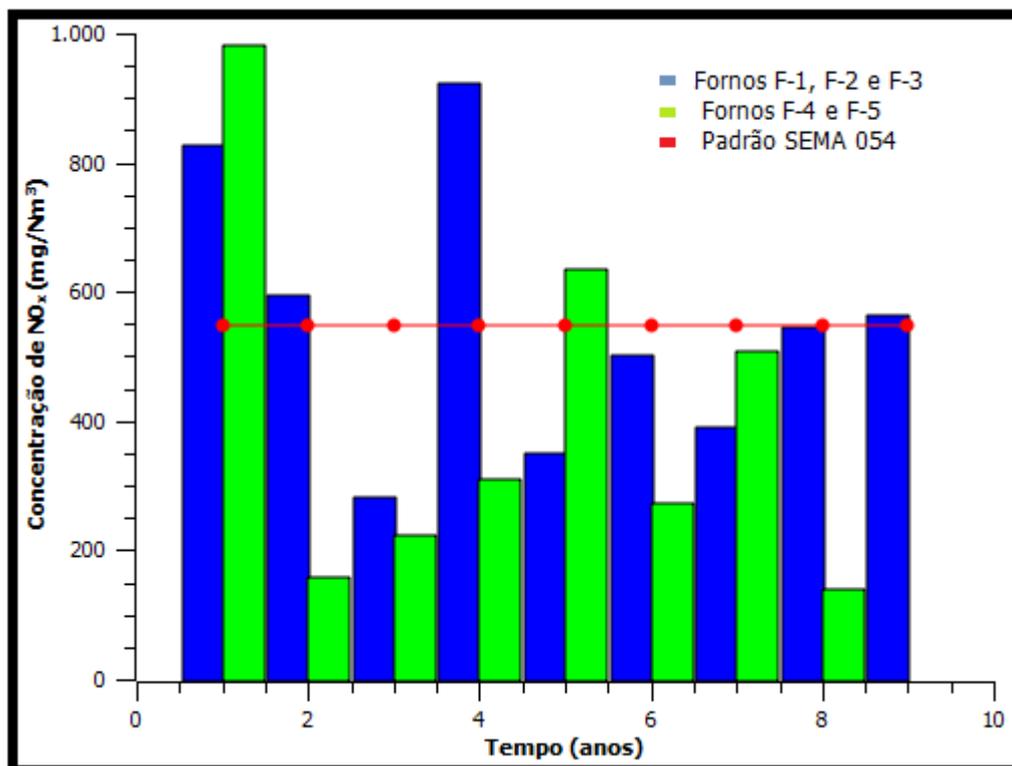


Gráfico 21: Emissão de NO_x dos dois tipos de fornos

Analisando o Gráfico 21 e comparando as emissões médias anuais entre os dois sistemas de fornos e com o limite padrão estabelecido pela resolução SEMA 054 – 2006/PR, observou-se a seguinte situação:

- para fornos convencionais: o limite foi ultrapassado em quatro momentos;
- para fornos com sistema *Low NO_x*: o limite foi ultrapassado em dois momentos;

Sendo que no perfil demonstrado no Gráfico 21, nota-se que os fornos dotados de sistema *Low NO_x* apresenta emissões bem abaixo dos valores exibidos pelos fornos convencionais.

De acordo com a resolução SEMA 054-2006, as instalações industriais antigas podem ter limites máximos de emissão negociados com o IAP por conta de dificuldades técnicas e/ou falta de tecnologia para reduzir as emissões. No caso da empresa X, como a mesma iniciou suas atividades antes de tal resolução, o órgão ambiental fixou o valor limite de 548 mg.Nm⁻³ para as emissões de NO_x.

6. CONCLUSÕES

Ao final do trabalho, ficou comprovado que a instalação de um sistema *Low NO_x* reduz drasticamente os níveis de emissão de NO_x (as emissões foram aproximadamente quatro vezes menor em relação as emissões do sistema de combustão convencional).

Através das análises dos dados cedidos pela empresa, pode-se confirmar que o mecanismo de formação do NO_x é classificado como NO_x térmico, devido ao coeficiente de correlação encontrado nos Gráficos 2 e 11, que apresentaram valores de R² 0,7400 e 0,4056. Entretanto, o mecanismo de geração de NO_x térmico pode ser considerado predominante, mas não o único, uma vez que ao realizar-se mudanças no combustível utilizado, ocorriam variações significativas nas emissões de NO_x, tornando o mecanismo de formação de NO_x combustível significativo no processo de combustão.

Outro fato notado foi que a maioria das correlações esperadas não foram observadas, o que pode ser explicado pelas diversas variações nas condições de operação dos fornos, como por exemplo: variação abrupta de temperatura, quantidade de O₂ e quantidade e tipo de combustível utilizado na alimentação.

Uma consideração importante a ser feita, é que as medidas de excesso de oxigênio provavelmente foram afetadas por correntes de ar vindas de fora do forno, pois os gráficos do excesso de oxigênio pela concentração de NO_x apresentaram pouca ou nenhuma correlação, sendo que esse não era um comportamento esperado.

De acordo com a SEMA 054, o limite para a empresa X é de 548 mg.Nm⁻³, o que indica que em apenas duas medidas (das 19 realizadas) esse valor foi ultrapassado, duas para o forno *Low NO_x* e quatro vezes para o forno do tipo convencional.

Para estudos posteriores, recomenda-se a análise das condições climáticas e meteorológicas do local de amostragem, uma vez que tais parâmetros podem ter influenciado principalmente nas medidas de excesso de oxigênio e no transporte de NO_x para outras regiões.

7. REFERÊNCIAS

ALLEN, et al. Influence of Sources and Meteorology on Surface Concentrations of Gases and Aerosols in a Coastal Industrial Complex. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 20, nº 2, p. 214-221, 2009.

AHN, Kook - Young; et al. An Experimental Study on the Combustion Characteristics Low NO_x Burner Using Reburning Technology. **KSME International Journal**, Vol. 16, nº 7, p. 950-958. 2002.

ANEJA, P.V.; ROELLE, P.A.; GEORGE, C.M.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Atmos. Environ.*, v.35, p.1903-1911, 2001.

ANTTILA, Pia; TUOVINEN, Juha-Pekka e NIEMI, Jarkko V. Primary NO₂ emissions and their role in the development of NO₂ concentrations in a traffic environment. **Atmospheric Environment**, vol. 45, Issue 4, p. 986 – 992. 2011.

AYERS, G. P; et al. VALIDATION OF PASSIVE DIFFUSION SAMPLERS FOR SO₂ AND NO₂. **Atmospheric Environment**, vol. 32, nº 20, p. 3587 – 3592. 1998.

AZEVEDO, Pedro Miguel Domingos. **Estuda da formação e destruição de óxidos de azoto em chamas de hidrogênio e/ou hidrocarbonetos com ou sem presença de compostos azotados**. 2007. 302 f. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2007.

BARBON, Amarildo; GOMES, Júlio. Simulação das emissões atmosféricas sobre o município de Araucária com uso do modelo AERMOD. **Eng Sanit Ambient**, vol. 15, nº2, p. 129-140. 2010.

BUCCO, Magali V. S. **Construção e Testes de Validação de Amostradores Passivos para Dióxido de Nitrogênio e Ozônio**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (em parceria com o SENAI-PR e a Universität Stuttgart, Alemanha), Curitiba, 2010.

Campos, Vânia P. et al. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Quím. Nova**, vol.29, no.4, p.872-875. 2006.

CANTELLI, Marlize. **Potencialidade do Uso de Solução Alcalina do Íon Ferrato(VI) na Oxidação de Óxidos de Nitrogênio Presentes em Emissões Gasosas**. 2003. 164 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

CARSLAW, David C. Evidence of an increasing NO₂/NO_x emissions ratio from road traffic emissions. **Atmospheric Environment**, vol. 39, Issue 26, p. 4793 – 4802. 2005.

CHAGAS, Ericka V. **Análise da Concentração de Gases Traço (NO- NO₂- O₃) e da Fotólise de NO₂ na Região Amazônica na Época seca**. 2007. 73 f. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) - Instituto de Ciências Atmosféricas, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Relatório de Qualidade do Ar 2009**. São Paulo (ESTADO), 2010, 290p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Relatório de Qualidade do Ar 2002**. São Paulo (ESTADO), 2003, 131p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **CONAMA 03/1990**. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em maio de 2011.

_____, **CONAMA 05/1989.** Disponível em: <
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res89/res0589.html>>. Acesso em maio de 2011.

CÓNSUL, Julia María Díaz; et al. Decomposição Catalítica de óxidos de Nitrogênio. **Quim. Nova**, Vol. 27, nº 3, p. 432-440, 2004.

COOPER, C. DAVID; ALLEY, F. C. **Air pollution control : a design approach.** 3rd ed. Prospect Heights, Ill. Waveland, 2002. 738 p.

COX, Roger M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies. **Environmental Pollution**, vol. 126, issue 3, p. 301-311. 2003.

CRUZ, Lícia P. S., et al. A field evaluation of a SO₂ passive sampler in tropical industrial and urban air. **Atmospheric Environment**, vol. 38, Issue 37, p. 6425-6429. 2004.

CRUZ, Lícia P. S.; CAMPOS, Vânia P. Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, vol. 25, nº3, p.406-411. 2002.

CT AMBIENTAIS (A CT - Higiene, Segurança do Trabalho e Meio Ambiente LTDA), 2008.
Disponível em <http://www.ctltda.com.br/ambiente.php>. Acessado em novembro de 2011.

DANTAS, Marcello A. **Análise do Desempenho de um Queimador Infravermelho Funcionando com Gás Liquefeito de Petróleo e Glicerina.** 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) - Centro de Tecnologia e Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FERREIRA, Hadma S, et al. Redução Catalítica Seletiva de Óxidos de Nitrogênio sobre Hematita Contendo Cobre. **Quím. Nova**, vol.30, nº3, p.611-615. 2007.

FREITAS, Saulo R; LONGO, Karla M.; RODRIGUES, Luiz F. Modelagem Numérica da Composição Química da Atmosfera e seus Impactos no Tempo, Clima e Qualidade do Ar. **Revista Brasileira de Meteorologia**, vol. 24, nº 2, p. 188-207, 2009.

FUENTE, D. de la; et al. City scale assessment model for air pollution effects on the cultural heritage. **Atmospheric Environment**, vol. 45, Issue 6, p. 1242 – 1250. 2011.

GALLEGO, Antonio G; MARTINS, Gilberto; GALLO, Waldyr L. R. Emissões de NOx em Turbinas a Gás: Mecanismos de Formação e Algumas Tecnologias de Redução. **REVISTA DE CIÊNCIA & TECNOLOGIA**, vol. 8, nº 15, p. 13-22. 2000.

GARCIA, Roberto. **Combustível e Combustão Industrial.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002. 202 p.

GASNET, 2007 Disponível em http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/gas_completo.asp. Acessado em novembro de 2011.

HENNEKEN, Hartmut, et al. Passive Sampling of Airborne Peroxyacetic Acid. **Analytical Chemistry**, vol. 78(18), p. 6547–6555. 2006.

JAAFAR, Mohammad N. M.; ISHAK, Mohd S. A.; SAHARIN, Sanisah. Removal of NOx and CO from a Burner System. **Environ. Sci. Technol**, vol. 44(8), p. 3111-3115. 2010.

KAWANO, Mauricy; LISBOA, Henrique M (Coord.). Controle da Poluição Atmosférica. **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC.** Capítulo 4, 1º versão. Agosto de 2007.
Disponível em: <
<http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%204%20Monitoramento%20da%20QUALIDADE%20DO%20AR.pdf>>. Acesso em 22 de março de 2011.

KERR, Américo Sansigolo, et al. Notas Sobre Poluição do Ar III – para o curso da Poluição do Ar, 2006. Disponível em http://www.fap.if.usp.br/~akerr/texto_ozonio.pdf. Acessado em maio de 2011.

KURIYAMA, Gisele S.; MOREIRA, Josino C.; SILVA, Célia R. S. Exposição ocupacional ao dióxido de nitrogênio(NO₂) em policiais de trânsito na cidade do Rio de Janeiro. **Cadernos de Saúde Pública**, vol. 13, nº 4. 1997.

LISBOA, Henrique M (Coord.). Controle da Poluição Atmosférica. **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC**. Capítulo 2, 1º versão. Agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%202%20FONTES%20DE%20POLUICAO%20ATMOSFERICA.pdf>>. Acesso em 20 de março de 2011.

LORA, Electo Silva. **Controle da Poluição do Ar na Indústria Açucareira**. 1ª Edição. Itajubá. STAB, 2000. 74 p.

MARTINS, Lourdes C., et al. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, vol. 36, nº 1, p. 88-94. 2002.

MAVROIDIS, I; CHALOULAKOU. Long-term trends of primary and secondary NO₂ production in the Athens area. Variation of the NO₂/NO_x ratio. **Atmospheric Environment**, p. 1 – 8. 2010.

MELCHERT, Wanessa R.; CARDOSO, Arnaldo A. Construção de um Amostrador Passivo de Baixo Custo para Determinação de Dióxido de Nitrogênio. **Química Nova**, vol. 29, nº 2, p. 365-367. 2006.

NAMIESNIK, Jacek, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 381, nº 2, p. 279-301. 2005.

OLIVEIRA, Fernando L.; et al. Projeto de um Queimador e Câmara de Combustão Flameless para redução do NO_x. VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2010, Campina Grande. Disponível em: <<http://www.swge.org/conem2010/cd/PDF/CON10-0089.PDF>>. Acesso em: maio de 2011.

NEVES, Maria Santos Neves; MENEZES, Paulo Sérgio Ferreira; ASSUNÇÃO, Rogério S. Rede de Monitoramento do Ar na Área de Inflência da Refinaria Landulpho Alves - RLAM. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa, 2001.

NISHIKAWA, Yoshinori; KANNARI, Akiyoshi .Atmospheric Concentration of Ammonia, Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, and Sulfur Dioxide by Passive Method within Osaka Prefecture and Their Emission Inventory. **Water, Air, & Soil Pollution**, vol. 215, nº 1-4, p. 229-237. 2011.

OLIVEIRA, Fernando L.; et al. Projeto de um Queimador e Câmara de Combustão Flameless para redução do NO_x. VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2010, Campina Grande. Disponível em: <<http://www.swge.org/conem2010/cd/PDF/CON10-0089.PDF>>. Acesso em: maio de 2011.

PINHEIRO, Paulo César C.; VALLE, Ramon Molina. Controle de Combustão: Otimização do Excesso de Ar. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.demec.ufmg.br/professor/paulocpinheiro/papers/excesso.pdf>. Acessado em julho de 2011.

PRIMO, Kristiane Ramos. **Formação, controle e dispersão atmosféricas dos Óxidos de Nitrogênio decorrentes da queima de bagaço em caldeiras industriais**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

RANGEL, Leonardo P.; BÜCHLER, Pedro M. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. **Química Nova**, vol. 28, nº 6, p. 957-963. 2005.

RAGGI, M. V. K. **Modelagem da Cinética Química de Formação de NO_x e CO em Motores por Ignição por Centelha**. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

SEETHAPATHY, Suresh; G'ORECKI, Tadeusz; LI, Xiaojing. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, vol.1184, Issues 1-2, p. 234-253. 2008

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, **SEMA/PR – RESOLUÇÃO Nº 054/06-**. Disponível em:<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUC_OES/RESOLUCAO_SEMA_54_2006_CRITERIOS_PARA_CONTROLE_QUALIDADE_AR.pdf>. Acesso em junho de 2011.

Souza E.J.J., "Curso de Combustão", UN-SIX, Paraná-Brasil, 2010.

SILVA, Agnes S.; et al. Use of passive diffusion sampling method for defining NO₂ concentrations gradient in São Paulo, Brazil. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, vol. 5. Junho de 2006.

STANEK, Lindsay W; et al. Air Pollution Toxicology—A Brief Review of the Role of the Science in Shaping the Current Understanding of Air Pollution Health Risks. **Toxicological Sciences**, vol. 120 (suppl 1), p. S8-S27. 2011.

SUN, Yang; et al. In situ measurements of NO, NO₂, NO_x, and O₃ in Dinghushan (112_E, 23_N), China during autumn 2008. **Atmospheric Environment**, vol. 44, Issue 17, p. 2079 – 2088. 2010.

TAVARES, Fernanda Vasconcelos F. et al. Estudo do processo de dispersão de emissões veiculares em uma microrregião de Belo Horizonte (MG) utilizando simulação numérica. **Eng Sanit Ambient**, vol. 15, nº4, p. 315-324. 2010.

TEIXEIRA, Flávio Neves. **Caracterização e Controle das Emissões de Óxido de Nitrogênio e Material Particulado em Caldeiras para Bagaço**. 2005. 246 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

UGUCIONE, Cássia, et al. Processos diurnos e noturnos de remoção de NO₂ e NH₃ atmosféricos na região de Araraquara-SP. **Eclética Química**, vol. 27, nº especial. 2002.

UGUCIONE, Cássia; MACHADO, Cristine M. D.; CARDOSO, Arnaldo A. Avaliação de NO₂ na Atmosfera de Ambientes Externos e Internos na Cidade de Araraquara, São Paulo. **Química Nova**, Vol. 32, nº 7, p. 1829-1833. 2009.

VACCARO, Max H. Low NO_x rotary kiln burner technology: design principles & case study. In: IEEE - IASIPCA 44 th CONFERÊNCIA TÉCNICA DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2002, Flórida. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org.ez48.periodicos.capes.gov.br/stamp/stamp.jsp?arnumber=1006513>>. Acesso em maio de 2011.

VOUKANTSIS et al. Intercomparison of air quality data using principal component analysis, and forecasting of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations using artificial neural networks, inThessaloniki and Helsinki. **Science of the Total Environment**, (409), p.1266–1276,2011.

World Health Organization (WHO). **WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants**. WHO Regional Office for Europe. Denmark , 2010, 454 p.

