



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DO GÁS NATURAL: DISPERSÃO  
ATMOSFÉRICA DE EMISSÃO DE GASES DE COMBUSTÃO**

**ANA PAULA DA SILVA FARIA**

**Florianópolis SC  
2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

Ana Paula da Silva Faria

**BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DO GÁS NATURAL: DISPERSÃO  
ATMOSFÉRICA DE EMISSÃO DE GASES DE COMBUSTÃO**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis SC

2011



**Benefícios Ambientais do Gás Natural: Dispersão Atmosférica de Emissões de Gases de Combustão**

Por

**Ana Paula da Silva Faria**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**orientadora**

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**co-orientador**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

---

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

**Florianópolis, 04 de maio de 2011**



À minha família, por fornecer todo  
suporte e apoio necessários para  
meu crescimento pessoal e  
intelectual.





## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, pela oportunidade oferecida, bem como pela orientação e dedicação durante esta formação.

Ao corpo docente do POSENQ, pela experiência e conhecimentos transmitidos, bem como a toda a estrutura administrativa, em especial ao Edevilson, que das mais diversas formas dá suporte para o bom desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus queridos amigos e colegas do LABSIN/LABMASSA, pela paciência e colaboração, assim como pelas trocas de informações tão importantes no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Victor e Elzita, e meus irmãos Marcelo e Victor Jr., por estarem sempre ao meu lado me dando suporte e apoio mesmo nas horas mais difíceis.

Ao meu sobrinho Henrique, por me proporcionar sorrisos nas horas que mais precisei, dando-me apoio emocional durante a conclusão do trabalho.

Finalmente, a todos os meus queridos amigos que, embora não citados, foram de extrema importância durante toda esta trajetória.



“Somos o que fazemos repetidamente. A excelência não é um ato, mas um hábito”

(Aristóteles)



## RESUMO

A queima de combustíveis fósseis e biomassa por equipamentos industriais são responsáveis por uma parcela significativa das emissões de gases poluentes à atmosfera, dentre eles os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), gerados pela queima incompleta dos combustíveis e conhecidos por sua característica carcinogênica. Uma alternativa para a redução destas emissões é a substituição dos combustíveis mais poluentes por outros menos poluentes, como o gás natural. Desta forma, o objetivo deste trabalho é determinar a concentração e dispersão de quatro HPAs (fluoreno, fenantreno, benzo(a)antraceno e criseno) oriundos dos gases de combustão de dois fornos industriais, um queimando gás natural e outro, biomassa. O método de análise da concentração dos HPAs foi adaptado de métodos já existentes e seus resultados utilizados como condições de contorno em uma simulação numérica da dispersão destes poluentes. Foi utilizado um modelo matemático tridimensional e o modelo de turbulência  $k - \epsilon$ . Os resultados numéricos foram obtidos com auxílio do *software* comercial ANSYS CFX<sup>®</sup> Release 12, e validados com dados da literatura. Com os resultados experimentais observou-se uma menor emissão dos quatro HPAs na queima do gás natural, em detrimento da queima da biomassa e observada uma produção maior de poliaromáticos com maior massa molar na combustão lenha, por se tratar de um combustível com cadeias moleculares maiores. Foi estabelecida uma região de maior risco para o estudo da dispersão destes, próxima a fábrica. Observou-se que nesta região as concentrações dos quatro HPAs foram irrisórias, para as emissões oriundas da queima de gás natural, enquanto as provenientes da biomassa foram significativas, apresentando mais riscos à saúde humana nesta região. Os resultados obtidos a partir deste trabalho indicam que o gás natural apresenta menos riscos à saúde e ao meio ambiente que a biomassa, sendo um bom substituto para a biomassa, visando à redução das emissões e, por conseguinte, minimizando os danos à saúde humana e ao meio ambiente.



## ABSTRACT

The burning of fossil fuels and biomass in industrial equipment plays a significant role in pollutant emissions into the atmosphere, among them the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), generated from the incomplete combustion of fuels, and known for their carcinogenic feature. An alternative to the reduction of such emissions is replacing more pollutant fuels by others less pollutants, such as natural gas. Thus, the present study is aimed to determine the concentration and dispersion of four PAHs (fluorene, phenanthrene, benzo(a)anthracene and chrysene) from the flue gas of two furnaces, one burning natural gas and other, biomass. The analysis method of the PAHs concentration was adapted from existing methods and the results used as boundary conditions in a numerical simulation of the dispersion of these pollutants. It was used a three-dimensional mathematical model and for turbulence the  $k - \varepsilon$  model. The numerical results were obtained using the commercial *software* ANSYS CFX ® Release 12, and validated with literature data. With the experiment data, was observed that the emission of PAHs in the flue gas from the natural gas burning was lower than the emission from biomass burning, and noted a higher production of aromatic hydrocarbons with higher molecular weight in fuel combustion, since it is a fuel with higher molecular chains. It was established a high-risk region for studying the dispersion of these, near the industry. The results showed that in this region the PAHs concentrations was negligible, for emissions from natural gas burning, while those from the biomass burning were significant, with more risks to human health in this zone. From this work it is possible to affirm that natural gas shows fewer hazards to health and the environment than the biomass, being a good substitute for biomass in order to reduce emissions and thus minimizing risks to human health and the environment.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Radicais de formação dos HPAs: a) propargil; b) alil; c) ciclopentadienil; d) fenil. ....	34
Figura 2.2. Modelo de cartucho PUF. (Fonte: Método TO13-A, US-EPA). ....	39
Figura 2.3. Matriz energética brasileira - 2005 (Fonte: MME – BEN 2006). ....	44
Figura 2.4. Consumo mundial de energia primária. (Fonte: ANEEL, 2010; apud IEA – International Energy Agency, 2008). ....	46
Figura 2.5. Promedição temporal da turbulência. ....	53
Figura 2.6. Regiões da Camada Limite Turbulenta. ....	61
Figura 2.7. Modelos em escala do caso real, utilizado no túnel de vento (Fonte: CEDVAL) ....	67
Figura 3.1. Vetor velocidade do vento na entrada do domínio. ....	71
Figura 3.2. Direção e sentido do vetor velocidade na saída da chaminé. ....	72
Figura 3.3. Construção de um volume finito centrado em P1. ....	75
Figura 3.4. Modelo em túnel de vento. (Fonte: CEDVAL, 2010). ....	77
Figura 3.5. Domínio utilizado para a validação e testes de malha. ....	78
Figura 3.6. Visão do túnel de vento. (Fonte: CEDVAL). ....	79
Figura 3.7. Malha mista: a) malha completa; b) região tetraédrica. ....	80
Figura 4.1. Cartuchos confeccionados para as análises. ....	84
Figura 4.2. Esquema do procedimento de amostragem. ....	85
Figura 4.3. Cartuchos utilizados na coleta. ....	85
Figura 4.4. Cromatograma referente à solução nº 5. ....	89
Figura 4.5. Curva de calibração do Fenantreno. ....	90
Figura 5.1. Teste nº 2. ....	96
Figura 5.2. Teste nº 1. ....	97
Figura 5.3. Teste nº 3. ....	97
Figura 5.4. Teste nº 4. ....	98

Figura 5.5. Malha interna pequena.....	99
Figura 5.6. Primeiro teste: malha tetraédrica. ....	100
Figura 5.7. Segundo teste: malha mista com malha tetraédrica maior.....	100
Figura 5.8. Terceiro teste: malha mista com malha tetraédrica pequena.....	101
Figura 5.9. Perfis de velocidade a 80 m da entrada.....	103
Figura 5.10. Avaliação da homogeneidade horizontal do modelo. ....	103
Figura 5.11. Comparação entre as concentrações na direção do vento. ....	104
Figura 5.12. Seção transversal ao escoamento, posicionada a 50m da fonte.....	105
Figura 5.13. Seção transversal ao escoamento, posicionada a 300m da fonte. ....	106
Figura 5.14. Seção transversal ao escoamento, posicionada a 600m da fonte.....	106
Figura 5.15. Comparação das concentrações para diferentes alturas da chaminé.....	107
Figura 5.16. Pluma da chaminé com 8,5 m de altura. ....	108
Figura 5.17. Pluma da chaminé com 15 m de altura. ....	108
Figura 5.18. Pluma de benzo(a)antraceno originária da queima de gás natural até 58m da fonte. ....	110
Figura A.7.1. Curva de calibração do Fluoreno. ....	121
Figura A.7.2. Curva de calibração do Benzo(a)antraceno. ....	122
Figura A.7.3. Curva de calibração do Criseno. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. 16 HPAs prioritários segundo a EPA. ....	36
Tabela 2.2. Composição do gás natural no Brasil (Fonte: ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)...	43
Tabela 2.3. Parâmetros de rugosidade para uma classe de terrenos homogêneos (Fonte: Tieleman, 2003). ....	59
Tabela 3.1. Parâmetros do modelo. ....	74
Tabela 3.2. Valores de $\Gamma^\phi$ para as equações da conservação. ....	76
Tabela 4.1. HPAs e seus deuterados correspondentes. ....	82
Tabela 4.2. Concentrações da solução padrão para calibração. ....	89
Tabela 5.1. Concentração dos HPAs nos gases de combustão provenientes da combustão do gás natural. ....	92
Tabela 5.2. Concentração dos HPAs nos gases de combustão provenientes da combustão da lenha. ....	93
Tabela 5.3. Concentração dos HPAs nos gases de combustão provenientes da combustão da lenha. ....	94
Tabela 5.4. Parâmetros avaliados nos testes. ....	95
Tabela 5.5. Erros médios entre a entrada e saída. ....	96
Tabela 5.6. Erros associados à análise da malha. ....	101



## SIMBOLOGIA

$A$	Área
$C$	Concentração
$c_p$	Calor específico à pressão constante
$c_v$	Calor específico a volume constante
$C_{\varepsilon 1} C_{\varepsilon 2} C_{\mu}$	Constantes empíricas
$D_M$	Difusividade mássica
$g$	Gravidade
$H$	Altura
$h_{ref}$	Altura de referência
$h_s$	Rugosidade equivalente
$h_s^+$	Rugosidade adimensional
$k$	Energia cinética turbulenta
$k_T$	Condutividade térmica
$P$	Pressão
$P_k$	Produção da energia cinética turbulenta
$r$	Recuperação dos analitos
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$u, v, w$	Componentes da velocidade nas direções $x, y$ e $z$ , respectivamente
$u_i$	Componente $i$ da velocidade
$u_j$	Componente $j$ da velocidade
$\bar{u}_i$	Componente $i$ da velocidade média
$u_i'$	Parcela das variações turbulentas da componente $i$ da velocidade
$u^*$	Velocidade de atrito
$u_t$	Velocidade tangencial à parede

$u^+$	Velocidade adimensional
$u_{ref}$	Velocidade de referência
$u_n$	Velocidade normal à superfície
$\vec{v}$	Vetor velocidade
$w_a$	Fração mássica da espécie química $a$
$x, y, z$	Eixos coordenados
$x_i$	Eixo coordenado $i$
$x_n$	Coordenada normal ao plano
$y_0$	Rugosidade aerodinâmica
$y^+$	Distância adimensional

### ***Letras Gregas***

$\Delta y$	Altura do primeiro elemento
$\Delta n_j$	Módulo do vetor normal à superfície na direção $j$
$\varepsilon$	Dissipação da energia cinética turbulenta
$\phi$	Propriedade genérica
$\bar{\phi}$	Valor médio da propriedade genérica
$\phi'$	Flutuações turbulentas da propriedade genérica
$\kappa$	Constante de von Kármán
$\mu$	Viscosidade do fluido
$\mu_t$	Viscosidade turbulenta
$\mu_{ef}$	Viscosidade efetiva
$\rho$	Massa específica
$\rho_a$	Concentração do componente $a$ na mistura
$\sigma_\varepsilon, \sigma_k$	Constantes empíricas
$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\tau_t$	Tensor tensão de Reynolds
$\theta$	<i>Pressure profile blend</i>

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>2 REVISÃO TEÓRICA</b> .....	<b>31</b>
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA .....	31
2.1.1 Poluentes Atmosféricos .....	32
2.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs.....	34
2.1.3 Análise de HPAs .....	38
2.1.4 Combustíveis fósseis e biomassa.....	42
2.2 DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA .....	47
2.2.1 Camada-Limite Atmosférica – CLA .....	48
2.3 SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA .....	50
2.3.1 Turbulência.....	52
2.3.2 Modelo k- $\epsilon$ .....	55
2.3.3 Perfis de Entrada .....	57
2.3.4 Lei de Parede.....	61
2.3.5 Simulação de uma CLA .....	64
<b>3 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA</b> .....	<b>69</b>
3.1 MODELO MATEMÁTICO .....	69
3.2 CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	70
3.3 MÉTODO NUMÉRICO.....	74
3.4 DOMÍNIO.....	77
3.5 MALHA .....	78
<b>4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>81</b>
4.1 MATERIAIS .....	81
4.1.1 Preparo dos padrões e <i>surrogates</i> .....	82
4.1.2 Preparação dos cartuchos .....	83
4.2 COLETA DO ANALITO .....	84
4.2.1 Procedimento de Amostragem .....	84
4.3 EXTRAÇÃO E <i>CLEAN-UP</i> .....	86
4.3.1 Teste de Recuperação .....	87
4.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	88
4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	88
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>91</b>
5.1 AVALIAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	91
5.2 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS NUMÉRICOS.....	94
5.2.1 Condições de Contorno .....	94

5.2.2 Testes de Malha .....	98
5.2.3 Validação do Modelo.....	101
5.3 EMISSÃO DE POLUENTES À ATMOSFERA .....	109
<b>6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>111</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>113</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>121</b>
CURVAS DE CALIBRAÇÃO .....	121



# 1 INTRODUÇÃO

---

O aumento da população associado à melhoria das condições de vida, devido à evolução dos bens de consumo, está intimamente relacionado ao crescimento da agropecuária e, principalmente, da indústria. A queima de combustíveis, nas indústrias, para a obtenção de energia é primordial nos meios de produção, culminando em um aumento gradativo da emissão de gases tóxicos à atmosfera. Estas emissões contribuem para a poluição do ar gerando diversas consequências ambientais e aos seres humanos.

Atualmente, a contribuição humana é cada vez maior na emissão de alguns poluentes. Estas emissões podem ser provenientes, basicamente, de três fontes: a partir da queima de combustíveis fósseis e biomassa em indústrias, dos meios de transporte, da agricultura e do tratamento de resíduos.

Devido a fenômenos ambientais, como o aumento da temperatura média global acima da taxa esperada, a comunidade científica e política mundial voltaram sua atenção para as emissões provenientes dos meios de transporte e indústrias. Visando frear este processo de aquecimento, foram lançadas políticas e tratados limitando as emissões de gases poluentes e de efeito estufa à atmosfera. Para tanto, é necessário que as indústrias se readaptem à nova realidade, buscando combustíveis mais limpos e novas tecnologias que minimizem suas emissões.

A região sul do estado de Santa Catarina é conhecida como um dos principais pólos de produção cerâmica do país. São confeccionados desde tijolos e telhas até revestimentos cerâmicos de alto valor agregado. Basicamente a argila chega à indústria, é desagregada e passa por um misturador onde é adquirida a umidade ideal. Então a massa resultante do processo de mistura é peneirada e, dependendo do tipo de produto a ser obtido, é extrusada ou prensada, seguindo para secagem e então para os fornos onde ocorre a queima.

É nos fornos que ocorre o principal processo desta indústria. São nestes que as transformações estruturais e químicas da argila acontecem, conferindo as características finais típicas dos materiais cerâmicos, como a resistência e cor. Desta forma, variando-se a temperatura no interior dos fornos, obtêm-se produtos diferenciados. A temperatura de queima é da ordem de 750 a 900°C para tijolos, de 900 a 950°C para telhas e de 950°C a 1200°C para tubos cerâmicos (Dos Santos, 2001).

Devido à grande importância dos fornos no processo de produção cerâmica, este setor industrial apresenta um gasto significativo de energia. O alto custo operacional para sistemas que utilizam energia elétrica inviabiliza seus usos, quando em grandes escalas (Kawaguti, 2004). Embora, atualmente, algumas indústrias já estejam utilizando gás natural em seus fornos, a lenha ainda é a principal fonte de energia. De acordo com Kawaguti (2004), o principal combustível utilizado na indústria cerâmica é a lenha juntamente com rejeitos de madeira e serragem, seguidos pelo carvão mineral.

A grande demanda de lenha para a indústria vem de encontro com as políticas de reflorestamento e redução das emissões de poluentes atmosféricos. O grande problema ambiental advindo da queima deste combustível se deve à liberação de uma quantidade substancial de carbono sequestrado em forma de biomassa, na atmosfera. O produto da queima da lenha contribui para o aumento dos níveis de dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarbonetos no ar. Este cenário torna-se bastante propício para a substituição deste combustível por combustíveis menos poluentes, tais como o gás natural.

O gás natural surge como uma alternativa tecnicamente viável para o setor, contribuindo para a redução do uso da lenha e das emissões de poluentes. Diferentemente de outros combustíveis, pode ser considerado isento de enxofre, por ser gasoso o controle de sua queima torna-se mais fácil, além de possuir uma baixa produção de particulados. É possível uma queima controlada até temperaturas elevadas, possibilitando a fabricação de produtos mais nobres e de maior valor agregado (Dos Santos, 2001).

Como já mencionado, o uso de combustíveis alternativos menos poluentes aparece como uma forma de minimizar o lançamento de poluentes à atmosfera. Outra forma de dimensionar o impacto sobre a natureza do uso de cada combustível, e assim poder minimizá-lo, ou até mesmo substituir o combustível, é a utilização de ferramentas que preveem a dispersão destes compostos na atmosfera. É neste cenário que a modelagem matemática e simulação numérica emergem como uma ferramenta de predição do comportamento dispersivo de gases tóxicos à atmosfera.

O estudo da dispersão de poluentes atmosféricos é de extrema importância para a proteção da qualidade do ar. Neste campo leva-se em conta a localização das fontes emissoras a fim de dimensionar seu impacto. É bastante comum o uso de ferramentas numéricas para o estudo do escoamento e dispersão de poluentes na atmosfera. Uma ferramenta bastante divulgada é o software comercial ANSYS CFX, o

qual é utilizado para modelar e simular problemas de CFD (Mecânica dos Fluidos Computacional).

A modelagem matemática deste tipo de fenômeno envolve as equações do escoamento, conservação da massa, balanço de energia e balanço de cada espécie química em questão. É bom ressaltar que o fenômeno de dispersão de poluentes ocorre em uma região específica da atmosfera, conhecida como Camada-limite Atmosférica, ou Camada-limite Planetária. De acordo com Seinfeld (1986), esta camada abrange uma região que vai do solo até cerca de 500 m a 1000 m acima deste, onde os ventos ainda sofrem interferências da superfície da Terra. Nesta o escoamento do ar tem uma característica turbulenta devido à interação da atmosfera com o solo. Para tanto é necessário considerar o modelo como tridimensional, devido a sua característica turbulenta, e fazer uso de um modelo que faça o fechamento do problema de turbulência, ou seja, um modelo de turbulência.

Em posse desta ferramenta é possível prever a extensão atingida pela emissão de uma chaminé industrial, e, em um caso mais avançado, mensurar a influência de outras fontes em uma mesma região. Desta forma é possível determinar o local de instalação de uma indústria, além de ser possível comparar o uso de diversos combustíveis, de forma que minimize os impactos para a natureza e para o ser humano.

A utilização de combustíveis mais limpos, tais como o gás natural, reduz a emissão de poluentes, como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), principais responsáveis pelas chuvas ácidas, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, conhecidos por seu efeito carcinogênico.

Em qualquer tipo de combustão incompleta há geração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Estes compostos são formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. A US-EPA classifica como HPAs dezesseis compostos, entre eles o Fluoreno, Fenantreno, Benzo(a)antraceno e Criseno, objetos de estudo deste trabalho, por apresentarem maior risco à saúde humana entre os mais voláteis. Estes compostos estão presentes nos gases de combustão de fornos e caldeiras industriais. Para tanto, para a análise destes gases visando avaliar a concentração de HPAs, muitos métodos são apresentados, entre eles o Método 3630 e o TO-13A, ambos da US-EPA, utilizados como base para este trabalho.

Nestes métodos a amostra é coletada com auxílio de uma resina polimérica adsorvente, XAD-2, então extraída com auxílio de solventes. O extrato passa por um processo de *clean-up*, onde os compostos não aromáticos são retidos em uma coluna de sílica, sulfato de sódio e cobre

em pó, e os aromáticos deixam a coluna. Este extrato final é reconcentrado e analisado com o auxílio de um cromatógrafo a gás acoplado com um espectrômetro de massas.

Neste trabalho será dada ênfase na busca por alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos gerados a partir da combustão de gás natural e lenha, para fins comparativos entre a queima destes dois combustíveis em fornos da indústria cerâmica. Para tanto serão colhidas amostras de dois fornos, um utilizando como combustível o gás natural e outro, a lenha.

Os resultados obtidos nestas análises serão utilizados como condição de contorno em uma simulação de dispersão de gases provenientes de uma fonte pontual, no caso, uma chaminé industrial. Os cálculos serão gerados no software ANSYS CFX Release<sup>®</sup> 12.0. De posse destes dados, serão feitas análises comparativas das emissões de quatro hidrocarbonetos policíclicos aromáticos específicos: Fluoreno, Fenantreno, Benzo(a)antraceno e Criseno; e área de impacto gerada na emissão proveniente da queima de ambos os combustíveis.

O presente trabalho é composto em seis capítulos, sendo os demais capítulos estruturados da seguinte forma:

**CAPÍTULO II – REVISÃO TEÓRICA** – neste serão apresentados os tipos de fontes poluentes, os principais poluentes, entre eles o HPAs, será feita uma breve revisão sobre os combustíveis em questão, os procedimentos de análises de HPAs. Também serão apresentados alguns conceitos numéricos a respeito da dispersão atmosférica, modelagem matemática e modelos de turbulência.

**CAPÍTULO III – METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA** – neste trabalho será mostrado o conjunto de equações governantes do modelo, assim como suas condições de contorno, malha, domínio e o modelo de turbulência utilizados. O método numérico utilizado pelo software é brevemente apresentado.

**CAPÍTULO IV – METODOLOGIA EXPERIMENTAL** – todos os procedimentos desenvolvidos e executados para a análise dos gases de combustão extraídos das chaminés serão descritos neste capítulo.

**CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES** – serão apresentados todos os resultados obtidos a partir do estudo numérico e experimental, entre eles os resultados do estudo de malha, escoamento e validação do modelo, a qual será efetuada pela comparação com os obtidos da literatura. Também será apresentado o resultado final, o qual terá como condição de contorno os resultados experimentais. Com relação à parte experimental, serão apresentados os resultados obtidos a partir da análise dos gases.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES – neste capítulo, as principais conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros na mesma área serão apresentadas.



## 2 REVISÃO TEÓRICA

---

### 2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Qualquer alteração antropogênica negativa direta ou indireta no equilíbrio dos ecossistemas, culminando em efeitos nocivos à saúde humana, aos seres vivos e ao meio ambiente como um todo é chamada de poluição. Portanto, atribui-se à expressão poluição atmosférica as emissões de agentes danosos ao ar, como os gases de efeito estufa e partículas finas inaláveis, em uma quantidade tal que o meio ambiente não é capaz de processar por meio de mecanismos naturais, sofrendo acúmulo e gerando danos ao meio ambiente e seres vivos.

Segundo a US-EPA, as fontes de poluição atmosférica podem ser classificadas como antropogênicas e naturais, dependendo das suas causas. As fontes antropogênicas são aquelas causadas pela ação direta ou indireta do homem. Como principais fontes têm-se as emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e da biomassa para a produção de energia, transporte, indústria e habitações, as emissões pelas indústrias químicas, pela agricultura e pelo tratamento de resíduos. Já as fontes naturais são todas aquelas causadas pelo próprio meio ambiente, tais como emissões de gases por vulcões, metano emitido por animais, entre outros.

Esta fonte antropogênica gera um acúmulo de poluentes na atmosfera representando riscos à saúde humana, nas mais diversas formas, dependendo do nível de poluição e do tipo de poluente envolvido. Os problemas mais comuns observados são no sistema cardiorrespiratório como bronquite, asma e diminuição da capacidade pulmonar. Porém outros problemas como lesões degenerativas no sistema nervoso e em órgãos vitais, e até alguns tipos de câncer estão associados à exposição a poluentes atmosféricos.

No que tange aos riscos ao meio ambiente, são muitas vezes atribuídos à poluição atmosférica alguns impactos ambientais como as chuvas ácidas, devido às emissões de compostos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ) e compostos sulfurados ( $\text{SO}_x$ ), e o aquecimento global. No entanto, quando se fala a respeito de aquecimento global, há uma concordância na comunidade científica que realmente está ocorrendo este fenômeno, ou seja, a temperatura média da Terra está aumentando numa taxa maior que a esperada, porém não há um consenso sobre as causas deste

aquecimento. Segundo Nordell (2003), muitos estudos apontam o aumento dos gases do efeito estufa como causa para o aquecimento global; a justificativa para tal aumento está no crescimento da temperatura média global com o aumento das emissões dos gases de efeito estufa, por exemplo, o  $\text{CO}_2$ , desde o início do século XIX, por fontes antropogênicas. Geralmente acredita-se que a maior parte deste aumento é devido à crescente queima de combustíveis fósseis e biomassa, os quais geram tanto gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , HCF's, PFC's,  $\text{SF}_6$ ) como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ .

### 2.1.1 Poluentes Atmosféricos

Os produtos gerados pela queima de combustíveis fósseis e biomassa mais referenciados na literatura, devido às suas consequências ambientais e à saúde humana, são os óxidos nitrosos ( $\text{NO}_x$ ), os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), monóxido e dióxido de carbono ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ), material particulado e os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

O monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) é o segundo maior poluente de um processo de queima de um hidrocarboneto e sua taxa de formação é favorecida pelo aumento da temperatura e redução da relação oxigênio/carbono na queima (Seinfeld, 1986). Dessa maneira é esperado que a formação de  $\text{CO}$  seja favorecida por altas temperaturas e altas concentrações de combustíveis na mistura ar/combustível. É um gás tóxico, prejudica a oxigenação dos tecidos, é um asfixiante sistêmico (Salomon, 2003). Já o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), resultado da combustão completa dos hidrocarbonetos, não representa riscos à saúde humana quando em quantidades toleráveis. No entanto, por possuir uma característica de deslocar o oxigênio do ar, principalmente em locais confinados, representa riscos à saúde humana quando em altas concentrações. Nestes casos, se o nível de oxigênio alcançar valores inferiores a 16%, surgem sintomas de anoxia (ausência de oxigênio no cérebro). É um dos gases do efeito estufa, mas de acordo com o trabalho de Dubois (2005), dentre os gases do efeito estufa, é o que possui o menor potencial de aquecimento global (GWP – *Global Warming Potencial*).

Segundo Seinfeld (1986), os óxidos nitrosos ( $\text{NO}_x$ ) são produzidos a partir de dois mecanismos na combustão de biomassa e combustíveis fósseis: a oxidação do nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) presente no ar e a oxidação dos compostos nitrogenados presentes no combustível. Ambas ocorrem a altas temperaturas e concentrações de oxigênio. Como a



quantidade de nitrogênio varia de um combustível para outro, nas mesmas condições de queima, variando-se o combustível, é possível obter concentrações bastante diferentes deste produto. Por exemplo, combustíveis como o gás natural apresentam quantidades irrisórias deste componente, já os óleos combustíveis apresentam quantidades significativas, o que pode resultar em um produto de queima rico em  $\text{NO}_x$ . É um gás tóxico à saúde humana provocando infecções nas vias respiratórias e nos pulmões. Quanto aos danos ambientais, quando liberado à atmosfera, contribui para a formação das chuvas ácidas e no efeito estufa (Salomon, 2003). Da mesma forma que os óxidos nitrosos, os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) são produzidos pela oxidação do enxofre presente no combustível; portanto, como a quantidade de enxofre presente varia de um combustível para outro, obtém-se diferentes concentrações de  $\text{SO}_x$  para as mesmas condições de queima com diferentes fontes. Estes compostos são nocivos à saúde humana provocando irritações no sistema respiratório, olhos e pele, podendo causar até queimaduras por se tratar de gases ácidos em sua maioria. São apontados com um dos responsáveis pelas chuvas ácidas, pois na atmosfera o  $\text{SO}_2$  na presença do  $\text{NO}_2$  forma ácido sulfúrico, ou seja, a chuva ácida.

Por fim, dentre os compostos orgânicos encontram-se os HPAs, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Vários destes compostos são capazes de reagir com o DNA diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, tornando-se eficientes mutágenos e potenciais carcinógenos (Netto *et al.*, 2000). O meio de contaminação se dá por três vias: inalação, ingestão ou pela pele. A quantidade absorvida por inalação varia de acordo com o nível de contaminação atmosférico, que está intimamente ligado com o grau de desenvolvimento urbano e industrial da região.

Com relação ao material particulado, são consideradas particuladas quaisquer substâncias existentes como líquidos ou sólidos em dimensões microscópicas, exceto água, porém maiores que as moleculares (Salomon, 2003). Estes materiais particulados podem causar diversos danos à saúde, pois chegam à profundidade dos pulmões. Estas partículas podem conter outros agentes tóxicos como os HPAs, considerados um dos precursores da formação de fuligem (Senkan e Castaldi, 1996). Então, quando analisados os efluentes de uma chaminé, por exemplo, é interessante mensurar os níveis destes compostos tanto no ar quanto no material particulado.

Neste trabalho será dada ênfase aos HPAs como produtos da queima de combustíveis devido ao risco que representam à saúde humana pelo seu efeito carcinógeno (Netto *et al.*, 2000; Senkan e Castaldi, 1996; Li *et al.*, 1999) e à falta de monitoração por parte das indústrias com relação a estes componentes.

### 2.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, ou HPAs, são lançados na atmosfera como subprodutos da combustão incompleta de combustíveis fósseis ou pirólise de matéria orgânica sendo distribuídos ao meio ambiente principalmente através da dispersão atmosférica (Cavalcante, 2007). De acordo com Massone (2004), todos os processos de combustão produzem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Tais compostos são formados a partir da queima de uma mistura rica em combustível, ocorrendo na chama dos dispositivos de combustão e em altas temperaturas. Segundo England *et al.* (2001), na cinética de formação dos HPAs, os anéis aromáticos são gerados pela combinação de radicais propargil; propargil e alil; ciclopentadienil; fenil e propargil, mostrados na Figura 2.1. Uma vez formados os anéis aromáticos, na presença de calor, torna-se possível gerar a polinucleação. Desta forma, os compostos poliaromáticos têm sua origem em diversos dispositivos de combustão, dentre eles dispositivos móveis, como os veículos automotores, e estacionários como os fornos e caldeiras industriais. A quantidade emitida destes compostos a partir de fornos e caldeiras dependerá de vários fatores como o tipo de combustível utilizado, os tipos de mecanismos de controle de poluição, entre outros (Li *et al.*, 1999).

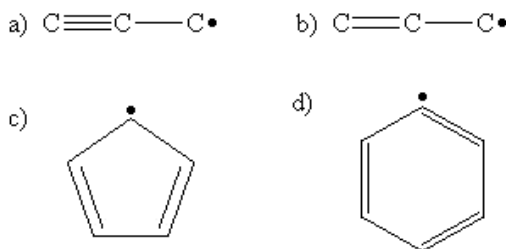


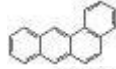
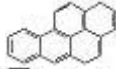
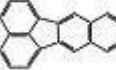
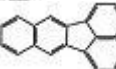
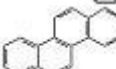
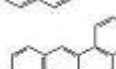
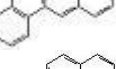



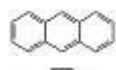




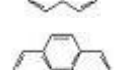
Figura 2.1. Radicais de formação dos HPAs: a) propargil; b) alil; c) ciclopentadienil; d) fenil.

Como destacado anteriormente, a quantidade e o tipo de HPA formado dependem das condições específicas do processo e do tipo de combustível, sendo que processos mais eficientes emitem menores quantidades de HPA (Lopes e De Andrade, 1996). A combustão de combustível fóssil e madeira apresenta maior abundância de compostos mais pesados (maior número de anéis), característicos da alta temperatura de formação (Massone, 2004; *apud* Simoneit, 1985). Segundo Cavalcante (2007), os HPAs podem ser encontrados na fase gasosa, na fase sólida, depositados em material particulado, ou em ambas as fases. Isto se deve às propriedades físicas destes componentes, que tendem a se comportar de formas semelhantes de acordo com seus pesos moleculares. Os HPAs de menores pesos moleculares possuem uma pressão de vapor maior e, então, são predominantemente encontrados na fase gasosa. Já os com maiores pesos moleculares, tendem a possuir menores pressões de vapor e desta forma são predominantemente encontrados nos materiais particulados. Os compostos aderidos à fase particulada podem estar ou não em equilíbrio com sua fase gasosa devido ao tipo de ligação com o sítio da matriz sólida.

Desta maneira, como os HPAs são subprodutos da queima incompleta de hidrocarbonetos e podem apresentar-se na forma gasosa ou particulada, tais compostos, nestas formas são dispersos na atmosfera e, como mostrado nos trabalhos de Cavalcante *et al.* (2008) e Cavalcante (2007), através de mecanismos de deposição atmosférica estes poluentes são transferidos à superfície. A fase gasosa é transferida por combinação de vários processos de remoção como lavagem por chuvas, deposição gasosa seca, dissolução de gases em gotas de chuva, entre outros. Já o material particulado, por se tratar de partículas extremamente finas, na ordem de micrometros, tem uma boa permanência na atmosfera e é pouco influenciado pela gravidade na sua deposição, acarretando em uma velocidade de deposição pequena e distribuições a longas distâncias, sendo intimamente influenciadas pelas correntes de vento (Cavalcante, 2007). Portanto pode-se dizer que o material particulado, por ser muito fino, tem um comportamento próximo de um gás.

De acordo com a EMBRAPA, há mais de cem tipos diferentes de HPAs e dezesseis deles são considerados como poluentes prioritários pela CWA (*Clean Water Act*) da EPA, listados na Tabela 2.1. Os sete primeiros são conhecidos como carcinogênicos e os nove últimos quando tratados separadamente dos demais não são considerados poluentes, mas podem inibir ou aumentar a resposta dos HPAs carcinogênicos.

**Tabela 2.1. 16 HPAs prioritários segundo a EPA.**

Composto	Sigla	Estrutura	Ponto de Ebulição (°C)	Massa Molar (g/gmol)
Benzo[a]antraceno	BaA		400	228
Benzo[a]pireno	BaP		496	252
Benzo[b]fluoranteno	BbF		481	252
Benzo[k]fluoranteno	BkF		480	252
Criseno	Chry		448	228
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA		524	276
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IncdP		536	276
Acenafteno	Ace		279	154
Acenaftileno	Acy		265	152
Antraceno	Ant		342	178
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP		545	276
Fluoranteno	Flr		375	202
Fluoreno	Fl		295	166
Naftaleno	Nap		217	128
Fenantreno	Phen		240	178
Pireno	Pyr		393	202

A maior preocupação com estes compostos é com relação à saúde humana, pois muitos estudos (Cavalcante *et al.*, 2008; Cavalcante, 2007; Lopes e De Andrade, 1996; Netto *et al.*, 2000; Senkan e Castaldi, 1996) indicam serem mutagênicos e carcinogênicos, sendo alguns destes estudos quantitativos. Para tanto é importante quantificar as emissões destes a partir de prováveis fontes e mensurar sua dispersão para saber qual seu real impacto à população vizinha.

A legislação brasileira não é específica quanto aos limites de emissões atmosféricas para HPAs. No entanto há órgãos internacionais, como a US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*) e a OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*), os quais definem limites para emissões de diversos poluentes a partir de pesquisas sobre os danos à vida e ao meio ambiente. Em muitos países os limites determinados por estes órgãos ambientais são usados como referência para limitar as emissões de certos poluentes.

Segundo a US-EPA, não é bem definido pela OSHA os limites de exposição aos compostos policíclicos aromáticos. Desta forma, é determinado por esta agência que estes limites sejam os mesmos estabelecidos pela OSHA para os compostos orgânicos voláteis emitidos pela queima de carvão, sendo eles de  $0,2 \text{ mg/m}^3$ . No entanto, é relatado pela US-EPA que outro órgão ambiental, a NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*), recomenda como limite de emissão de HPAs o valor de  $0,1 \text{ mg/m}^3$ . Todos os valores indicados por estas agências regulamentadoras indicam valores na ordem de  $10^{-1} \text{ mg/m}^3$ , ou seja, na ordem ou abaixo dos limites de detecção dos aparelhos. Em outras palavras, estes compostos devem possuir a menor concentração possível.

De acordo com Netto *et al.* (2000), a carcinogenicidade e mutagenicidade dos compostos HPAs variam, sendo que os compostos mais pesados são mais carcinogênicos. No entanto, estes compostos, devido ao seu alto peso molecular e baixa pressão de vapor, ficam depositados no material particulado que deixa os fornos e caldeiras, enquanto os HPAs mais leves, com maior pressão de vapor, apresentam-se com maior abundância na fase gasosa. Desta forma, a partir do trabalho de Netto *et al.* (2000), foram analisadas as carcinogenicidades de cada composto e selecionados quatro hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com menor peso molecular, encontrados com maior abundância na fase gasosa, são eles: Fluoreno, Fenantreno, Benzo(a)antraceno e Criseno. Portanto, devido a esta característica altamente carcinogênica destes componentes, é recomendável que seus níveis de concentração sejam extremamente baixos, garantido a redução

dos riscos à saúde humana. Neste trabalho serão analisados apenas estes compostos.

### 2.1.3 Análise de HPAs

A indústria tem um importante papel na emissão de HPAs. A análise destes compostos na saída das chaminés se faz necessária para um posterior estudo do seu real impacto para o meio ambiente e ser humano. Os métodos de análise e coleta mais referenciados na literatura são baseados nas normas da US-EPA. No entanto, todos os métodos, sendo eles variações ou não destas normas, possuem basicamente as mesmas quatro etapas:

- Coleta: Primeiramente há a coleta da amostra em um sistema adsorvente constituído de um cartucho recheado com uma matriz sólida, adsorvente.

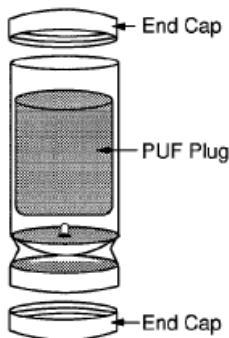
- Extração: A etapa de extração consiste na retirada do analito da matriz sólida através do uso de solventes;

- *Clean-up*: Efetuado para remoção de possíveis impurezas presentes no extrato;

- Análise cromatográfica: É realizada uma análise qualitativa e quantitativa utilizando a técnica de cromatografia gasosa com detector de espectrofotometria de massas (GC/MS).

#### 2.1.3.1 Coleta das Amostras

Há um consenso quanto ao procedimento de coleta de HPAs em gases. O método de amostragem se dá através do uso sistemas adsorventes onde estes compostos ficam impregnados. Quanto ao sistema adsorvente utilizado, geralmente são utilizados dois tipos: a resina polimérica de amberlite, comercialmente designada de XAD-2, e a espuma polimérica PUF. Segundo o método TO13-A desenvolvido pela US-EPA, ambos os sistemas adsorventes podem ser utilizados simultaneamente, ou separadamente, porém a resina XAD-2 apresenta uma maior afinidade com os compostos em questão. Tanto a resina quanto a espuma são acomodadas em um cartucho cilíndrico de forma que permita o escoamento do gás através destes materiais, como mostrado na Figura 2.2, onde é apresentado um modelo de cartucho de PUF sugerido pelo método TO13-A da US-EPA.



**Figura 2.2. Modelo de cartucho PUF. (Fonte: Método TO13-A, US-EPA).**

A escolha do sistema adsorvente é feita de acordo com fatores como eficiência de coleta; estabilidade química das espécies durante a amostragem; facilidade na estocagem e extração; baixa afinidade por vapor de água e alta recuperação dos vapores sorvidos (Júnior, 2003). Para a adsorção de HPAs, o adsorvente mais utilizado é a resina XAD-2. Tanto England *et al.* (2001) quanto Li *et al.* (1999) utilizaram em seus trabalhos esta mesma resina. O método de coleta utilizado por Li *et al.* (1999) é o mesmo citado por Júnior (2003), onde é utilizada uma bomba de sucção para retirar a amostra do meio, e esta passa pelo meio adsorvente onde ficam retidos os HPAs.

A coleta dos gases mais divulgada nas pesquisas (Júnior, 2003; Li *et al.*, 1999; Zou *et al.*, 2003) possuem grande semelhança com o procedimento descrito pelo método da US-EPA. Estes procedimentos visam basicamente proporcionar um sistema de baixa pressão, através de uma bomba à vácuo, propiciando o escoamento do gás pelo cartucho recheado com resina e/ou PUF. É comum entre todos os métodos o uso de filtro de fibra de vidro antes da entrada do gás no cartucho com o intuito de reter o material particulado disperso no gás. De acordo com o método TO13-A da US-EPA, é necessário saber as condições de temperatura e pressão do gás analisado para que possam ser efetuados os cálculos finais de concentração dos mesmos. Portanto são utilizados equipamentos de monitoramento de temperatura, como termopares, antes do cartucho, manômetros e medidores de vazão, para que seja calculado o volume de gás coletado.

Outro problema a ser contornado durante uma coleta é a saturação dos cartuchos, pois nada garante que todos os HPAs do gás

analisado ficaram retidos na resina e alguma parte destes compostos pode ter escapado do leito após a saturação do mesmo. Então geralmente são utilizadas dois ou três estágios de resina intercalados por material inerte, como fibra de vidro; outro método usado seria utilizar dois cartuchos individuais seguidos. Todos os estágios devem ser analisados individualmente e o último estágio deve ser livre de HPAs, para garantir que o leito anterior não saturou e nenhum poliaromático presente no volume de gás analisado “escapou”.

### 2.1.3.2 Extração / *Clean-up*

A coleta da amostra é apenas o primeiro passo da análise dos HPAs. É necessário retirar da matriz sólida os componentes que nela ficaram impregnados; para tanto é efetuada a etapa de extração do analito seguida do *clean-up* do extrato. Há diversos procedimentos de extração, no entanto os métodos mais comuns são de extração por Soxhlet, ultrassom e agitação mecânica (Song *et al.*, 2002). Quando da escolha do método, os fatores a serem considerados são: quantidade de solvente utilizada, tempo, alto índice de recuperação dos compostos e o menor número de etapas possíveis. Alguns trabalhos (Cavalcante *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2002) comparam as técnicas de extração com o intuito de apontar a técnica mais vantajosa.

O método descrito pela US-EPA utiliza como solventes para a extração dietil eter (10%) e hexano, utilizando um extrator Soxhlet por dezoito horas, três ciclos por hora. É comumente encontrado em outros trabalhos (Cavalcante *et al.*, 2008; Cavalcante, 2007; Song *et al.*, 2002; Li *et al.*, 1999; Júnior, 2003) o uso de outros solventes como diclorometano, acetonitrila, hexano e acetona.

Cavalcante *et al.* (2008) compararam em seu trabalho as três técnicas, Soxhlet, ultrassom e agitação mecânica. Seus resultados indicaram que, juntamente com a extração por Soxhlet, a por ultrassom apresenta recuperação maior que a agitação mecânica. Apesar da extração por ultrassom possuir recuperação relativamente semelhante à extração por Soxhlet, esta é considerada mais vantajosa por ser mais rápida e utilizar menos solvente. Dentre as duas combinações de solventes estudadas, diclorometano/acetona e hexano/acetona, ambas obtiveram eficiências semelhantes para cada método estudado. Com relação à eficiência do método de extração, o trabalho de Song *et al.* (2002) apresentou conclusão semelhante ao de Cavalcante *et al.* (2008), ou seja, o método de ultrassom é o mais adequado quando em baixas concentrações de poluentes.



Após a etapa de extração é feito o *clean-up* do extrato para a remoção de qualquer impureza, como compostos organossulfurados e umidade, que possivelmente tenha ficado retida juntamente com os HPAs na resina, e retirada na extração. Assim como a extração, este processo também é bastante discutido (Cavalcante *et al.*, 2008; Cavalcante, 2007; Li *et al.*, 1999; Song *et al.*, 2002), sendo comum entre os métodos o uso de sílica gel para a retenção dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos; em alguns casos a alumina é usada em conjunto com a sílica para retenção a destes componentes, lã de vidro na base e sulfato de sódio anidro para a remoção da umidade. Cobre em pó é utilizado para reter os organossulfurados, como no trabalho de Cavalcante *et al.* (2008). Então a amostra percola o leito, a umidade é retida na camada de sulfato de sódio anidro, os possíveis compostos sulfurados presentes ficam presos na camada de cobre em pó e os HPAs e outros compostos orgânicos alifáticos são retidos na sílica e/ou alumina, e o restante deixa o leito. O Método 3630C da US-EPA (1996) descreve um *clean-up* utilizando apenas sílica gel, sulfato de sódio anidro e lã de vidro. Como sistema de eluição são usados como solventes o diclorometano, ciclohexano e pentano.

São utilizados diversos sistemas de eluição de forma que a primeira fração a deixar a coluna seja a de compostos indesejáveis, como os alifáticos e a segunda fração seja dos HPAs. O tipo de solvente, a composição e quantidade são pontos bastante discutidos. São utilizados como solventes diclorometano, pentano, hexano, ciclohexano, dietil eter, entre outros.

Concluído o *clean-up*, segundo Li *et al.* (1999) será necessário realizar uma reconcentração da amostra para aproximadamente 1 mL já que esta estará com um volume muito grande devido ao procedimento de *clean-up* o que implica em uma alta diluição. Quando a amostra estiver muito diluída, os compostos podem não ser detectados no GC/MS, por isso a necessidade de reconcentrá-la.

### 2.1.3.3 Análise Cromatográfica

É bastante comum a identificação e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos colhidos de amostras gasosas serem realizadas através da técnica de cromatografia gasosa com espectrometria de massas (Cavalcante *et al.*, 2008; Li *et al.*, 1999; Possanzini *et al.*, 2004). Por se tratar de uma amostra real, não são conhecidos os compostos presentes. Desta forma os tempos de retenção dos HPAs pode apresentar-se semelhantes a outros compostos, então é

necessário o uso do espectrômetro de massas para identificar estes componentes, sendo possível identificar quais os HPAs estão presentes na amostra retida na resina e a concentração de cada um deles no ar.

### **2.1.4 Combustíveis fósseis e biomassa**

Tem-se por combustível toda substância que quando submetida a condições específicas de temperatura e pressão reagem com o oxigênio, sofrendo uma reação exotérmica, liberando energia na forma de calor e luz (chamas). Há três tipos de combustíveis, os combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Como combustível sólido pode-se citar o carvão e a madeira (biomassa); já dentre os líquidos, utilizados em maior abundância, têm-se os de origem vegetal como o álcool, de origem animal, como os óleos e gorduras e, de origem mineral, existem os derivados do petróleo, como o óleo diesel e gasolina. Finalmente como combustíveis gasosos estão o gás natural (GN) e o GLP (gás liquefeito do petróleo), ambos combustíveis fósseis.

Desta maneira, um combustível fóssil apresenta-se em qualquer um dos três estados, pois nesta categoria estão os derivados do petróleo, o carvão mineral, o gás natural e o xisto betuminoso. No entanto, quando se fala de biomassa refere-se aos combustíveis derivados recentes de organismos vivos como madeira, logo esta se apresenta principalmente no estado sólido. Neste conceito excluem-se os combustíveis fósseis, pois, embora sejam derivados de organismos vivos, sofreram diversas transformações físico-químicas devido às condições de pressão e temperatura as quais foram submetidos ao longo de milhões de anos.

#### **2.1.4.1 Gás Natural - GN**

O gás natural é um exemplo de combustível fóssil no estado gasoso. De acordo com Matar e Hatch (2000), ele é uma mistura de hidrocarbonetos leves, onde o metano é o elemento predominante, contendo também percentuais decrescentes de etano, propano, butano, entre outros hidrocarbonetos alifáticos de peso molecular maior. Podem ocorrer traços de algumas impurezas como gases ácidos, ácido sulfídrico, dióxido de carbono e inertes, como nitrogênio, hélio e argônio.

Suas reservas naturais ocorrem de duas formas, gases associados e não-associados. Como associado é encontrado em reservatórios de rochas porosas em contato e/ou dissolvido no óleo do reservatório e é

co-produzido juntamente com ele. Por sua vez o gás não-associado é encontrado em reservatórios isentos de óleo; nestes a produção é apenas de GN. Após extraído destas reservas, o gás precisa ser purificado para reduzir o teor de impurezas as quais apresentam características corrosivas aos sistemas e podem reduzir o poder calorífico do gás. Depois de tratado consiste principalmente de metano, e algumas parcelas de compostos parafínicos de baixos pesos moleculares; desta maneira as propriedades de ambos os gases, metano e GN, são muito próximas. O gás não-associado geralmente possui uma maior taxa de metano que o associado. No entanto, o GN por não se tratar de metano puro, suas propriedades são modificadas pela presença de impurezas e hidrocarbonetos mais pesados (Matar e Hatch, 2000).

A composição do GN pode variar muito, dependendo do reservatório do qual foi explorado, do processo de produção, do condicionamento, processamento e transporte. Para tanto, há regulamentações para padronizar a composição do gás a ser comercializado. No Brasil quem faz esta padronização é a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis); através da Resolução ANP nº 29 de 22 de setembro de 2009, fica especificada a seguinte composição para o gás natural:

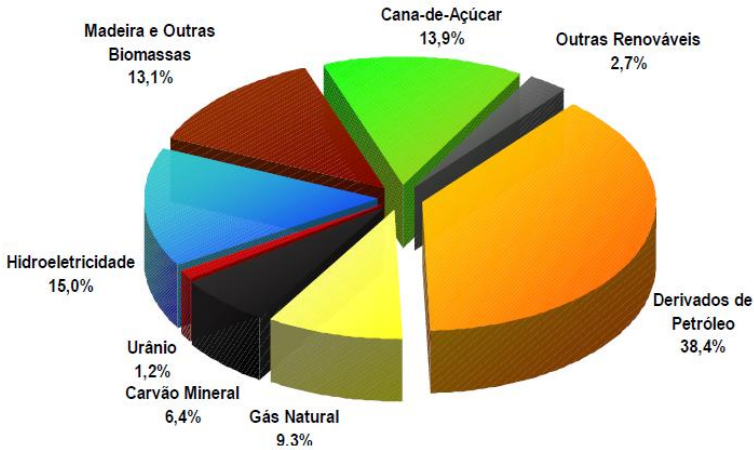
**Tabela 2.2. Composição do gás natural no Brasil (Fonte: ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).**

Característica	Unidade	Limites
Metano	% mol	86,0 mín.
Etano	% mol	10,0 máx.
Outros componentes <sup>(1)</sup>	% mol	3,0 máx.
Nitrogênio	% mol	2,0 máx.
Enxofre Total	mg/m <sup>3</sup>	10 máx.

(1) Inertes isentos de hidrocarbonetos mais pesados que etano.

Segundo Neiva *et al.* (2010), o uso do gás natural tornou-se cada vez mais difundido quando o seu transporte e estocagem foram dominados e tornaram-se mais seguros e principalmente após a descoberta de seu grande potencial para a geração de eletricidade. Como consequência, muitos países começaram a identificá-lo como uma matéria-prima de alto valor para ser empregada na geração de energia e indústria. Cerca de 23% da energia total consumida pelos países

desenvolvidos provém do gás natural, tornando-se um componente vital no suplemento de energia destes países (Bakar *et al.*, 2010). A Figura 2.3 ilustra a contribuição de cada combustível na matriz energética do Brasil no ano de 2005, mostrando que 9,3% da matriz energética brasileira é composta pelo GN.



**Figura 2.3. Matriz energética brasileira - 2005 (Fonte: MME – BEN 2006).**

Do ponto de vista ambiental, os baixos teores de enxofre e a baixa emissão de material particulado torna o uso do GN muito vantajoso. Este apresenta-se como o mais limpo entre os combustíveis fósseis. Este fato deve-se à composição de seu principal componente, o metano ( $\text{CH}_4$ ), o qual possui quatro hidrogênios para cada carbono, produzindo taxas menores de emissão de óxidos de carbono à atmosfera, reduzindo o efeito estufa (Sáez, 2010).

De acordo com o trabalho de Senkan e Castaldi (1996), é possível afirmar que há liberação de HPAs na queima de gás natural. Todavia, as emissões indicadas em seu trabalho são maiores que as esperadas nos equipamentos reais, pois suas análises foram realizadas em condições extremas, com queimas ricas em combustível para investigar o mecanismo e produção de HPAs a partir de metano, principal componente do gás natural. Contudo, a partir dos resultados do trabalho de (Li *et al.*, 1999), pode-se dizer que as emissões de HPAs provenientes de equipamentos que utilizam gás como combustível são inferiores àquelas que utilizam óleo. Desta forma, apesar de produzir tal composto extremamente tóxico ao ser humano, devido às pequenas

quantidades emitidas em comparação a outros combustíveis, ainda apresenta-se como um combustível limpo.

Portanto é considerado que, basicamente, são emitidos pela queima de GN óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido e dióxido de carbono ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), compostos orgânicos voláteis, quantidades desprezíveis de material particulado (PM) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) (Salomon, 2003).

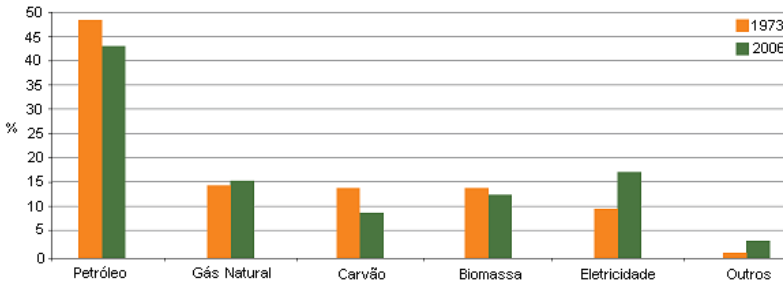
#### 2.1.4.2 Biomassa – Lenha

Há uma divergência de opiniões quanto à definição do termo biomassa. Segundo McKendry (2002), biomassa é definida como todo material orgânico que provém de plantas como a lenha. Este material utiliza a energia solar, juntamente com gás carbônico, água e sais minerais provenientes do solo num processo chamado fotossíntese para gerar energia e matéria orgânica. Neste processo a energia solar é armazenada em ligações químicas entre seus diferentes átomos constituintes e quando as ligações entre o carbono, oxigênio e hidrogênio são rompidas por diferentes processos, entre eles a combustão, estes compostos liberam essa energia armazenada em forma de ligações químicas. No entanto, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica, ANEEL (2008), entende-se por biomassa qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica, podendo ser de origem florestal (madeira), agrícola (soja, arroz, etc.) e rejeitos urbanos ou industriais. Como o foco deste trabalho é o uso de lenha como fonte energética, e para ambas as definições esta é tida como biomassa.

De acordo com a ANEEL (2008), órgão que regulamenta e fiscaliza a produção, transmissão e comercialização de energia elétrica no Brasil, apesar de difícil a contabilização do uso da biomassa devido ao uso não-comercial, estima-se que ela possa representar até 13% do consumo mundial de energia. A Figura 2.4 apresenta o consumo mundial de energia primária de alguns combustíveis, mostrando que há tendência a redução do consumo de biomassa. Como mostrado na Figura 2.3, no ano de 2005 a biomassa teve uma participação de 13,1% no consumo interno do país, mostrando sua grande importância na matriz energética do país.

A biomassa é composta principalmente de lignina, celulose e hemicelulose (McKendry, 2002; Simoneit, 2002). A celulose é um polímero linear de D-glucose responsável pela força estrutural da madeira. Já a hemicelulose é composta por monômeros de açúcar,

menos estruturada que a celulose. Por sua vez a lignina é um biopolímero derivado de diversos monômeros, de acordo com Simoneit (2002). Diferentes tipos de biomassa, embora compostos dos mesmos constituintes principais, possuem diferentes composições (Raveendran, 1996) e, sabendo que a emissão a partir da combustão de qualquer tipo de combustível depende diretamente da composição química e das condições de queima destes compostos (Simoneit, 2002), pode-se concluir que a composição dos gases resultantes da queima de diferentes tipos de biomassa não será a mesma. Esta queima, de acordo com Simoneit (2002), introduz uma carga adicional dos mesmos poluentes que os combustíveis fósseis na atmosfera, ou seja, contribui na emissão de CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.



**Figura 2.4. Consumo mundial de energia primária. (Fonte: ANEEL, 2010; apud IEA – International Energy Agency, 2008).**

A formação de HPAs na combustão de biomassa é um fato comprovado e estudado na literatura. Zou *et al.* (2003) afirmam que a combustão incompleta de hidrocarbonetos e produtos naturais oxigenados presentes nas resinas de plantas produzem HPAs que são emitidos ao ar. Segundo Simoneit (2002), durante a combustão a altas temperaturas e baixos teores de oxigênio, qualquer composto orgânico pode sofrer uma ruptura de sua estrutura molecular em fragmentos menores, sendo a maior parte deles radicais livres, os quais podem se recombinar para formar os HPAs pela pirossíntese quando a temperatura cai. Para os quatro tipos de madeira estudados em dois processos de combustão diferentes, o trabalho de Zou *et al.* (2003) mostrou que os HPAs de baixa massa molecular ( $\leq 200$ ) foram encontrados na fase gasosa, já os com massa molecular maior foram encontrados no material particulado.

Outro fator de grande influência no processo de combustão é o teor de água na biomassa (lenha ou madeira). Segundo McKendry (2002), há duas formas de teor de umidade nestes materiais: o teor de umidade intrínseco, aquele que não sofre influência dos efeitos externos como o clima, é inerente do material; e o teor de umidade extrínseco, o qual sofre influência das condições meteorológicas na colheita sobre o teor de umidade da biomassa em geral. Desta forma, é possível afirmar que é a umidade extrínseca que mais influencia o processo de queima, uma vez que a intrínseca não pode ser retirada do material por meios comuns.

De acordo com Simoneit (2002), o percentual ótimo de teor de umidade na madeira para queima é entre 20 e 30%, pois se for muito alto, há desperdício de energia para vaporização da água, reduzindo a eficiência de queima e aumentando a produção de fumaça. Por outro lado, no caso de um teor muito baixo de umidade, há uma queima acelerada da biomassa podendo desencadear uma atmosfera pobre em oxigênio culminando em uma combustão incompleta com o aumento da produção de fumaça e particulados.

O uso da biomassa, principalmente lenha, como combustível em fornos e caldeiras industriais muitas vezes vai de encontro aos interesses ambientais, pois, de acordo com Neri *et al.* (2000), há um desmatamento de áreas vitais, muitas vezes sem nenhum critério, com vistas à obtenção de lenha, associado à falta de prática de reflorestamento das áreas devastadas; uma medida que pode auxiliar na redução deste problema é a substituição de lenha pelo gás natural como fonte energética dos fornos em questão. Os benefícios ambientais do uso do GN em detrimento da lenha são ainda maiores, pois é possível obter um maior controle do processo de combustão resultando em uma queima completa. Desta forma, segundo Neri *et al.* (2000), é possível afirmar que a emissão de poluentes como  $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarbonetos será menor.

## 2.2 DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA

Os processos de dispersão atmosférica são complexos e de difícil compreensão por envolver o processo de escoamento atmosférico. Desta forma, para facilitar a compreensão e modelagem matemática, estes escoamentos são geralmente divididos em diferentes escalas e cada escala é descrita em termos de um domínio computacional onde são aplicados modelos matemáticos distintos (Moreira, 2007). Segundo Seinfeld (1986), a escala meteorológica pode ser classificada em:

- Macroescala: ocorre na escala de milhares de quilômetros, áreas que residem sobre oceanos e continente;
- Mesoescala: ocorre na escala de centenas de quilômetros, como brisas mar-terra, ventos vale-montanha, frentes de alta e baixa pressão.
- Microescala: ocorre na escala de um quilômetro, como a dispersão da pluma de uma chaminé.

Os efeitos micrometeorológicos influenciam na ordem de minutos a horas, enquanto os de meso-escala influenciam o transporte e dispersão de poluentes por horas ou dias; já os fenômenos de macroescala têm características de dias a semanas (Seinfeld, 1986).

O fenômeno de dispersão de poluentes na atmosfera é um fenômeno de microescala meteorológica de acordo com Boçon (1998), que ocorre grosseiramente nos primeiros 1000 metros acima do solo, na região que mais influencia o transporte e dispersão dos poluentes, a chamada Camada Limite Atmosférica (CLA).

### **2.2.1 Camada-Limite Atmosférica – CLA**

A Camada-Limite Atmosférica (CLA) compreende, em média, os primeiros 1000 m acima do solo representando a extensão de influência da superfície terrestre sobre os ventos atmosféricos. É no interior dela que ocorrem os fenômenos de dispersão dos poluentes atmosféricos lançados por diversas fontes, entre elas chaminés de fornos e caldeiras industriais. É definida como uma fina camada da atmosfera adjacente à superfície terrestre com elevado número de Reynolds, onde a turbulência gera transporte de energia, massa e quantidade de movimento entre a superfície e a atmosfera (Moreira, 2007).

A espessura da CLA pode variar em função do tempo e do espaço, podendo ir de metros a quilômetros (Moreira, 2007). Tal fenômeno está relacionado com as variações de temperatura durante o dia, que devido a efeitos convectivos das massas de ar quente, geram turbulência. A radiação solar aquece a superfície da Terra, que por sua vez aquece as camadas de ar adjacentes ao solo, e devido ao efeito de empuxo, tendem a subir, sendo substituídas por camadas mais resfriadas, onde o ciclo se completa. Esta turbulência gerada é uma das principais responsáveis pelo transporte das propriedades, tais como as espécies químicas (poluentes), em seu interior.



O perfil de temperatura formado na camada-limite atmosférica possui um importante papel na estrutura dos ventos e turbulência em seu interior (Seinfeld, 1986). Na troposfera, camada mais baixa da atmosfera, a temperatura normalmente diminui com o aumento de altitude devido à redução de pressão com a altura. De acordo com estes conceitos, Seinfeld (1986) classifica a estabilidade atmosférica em três classes:

- Equilíbrio Neutro: No perfil de temperatura formado, a temperatura reduz com o aumento da altitude, devido à redução de pressão, inibindo os movimentos verticais das massas de ar.
- Atmosfera Instável: A temperatura reduz mais rápido com a altura que o perfil de referência. Então se a massa de ar está disposta em um movimento descendente ou ascendente, ela continuará seu movimento nesta direção.
- Atmosfera Estável: A temperatura diminui mais devagar com a altura que o perfil de referência (ou mesmo aumenta) e, desta maneira, as parcelas de ar são inibidas de subir ou descer.

Para tanto, em condições de atmosfera instável, os movimentos na direção vertical são estimulados pelas forças de empuxo, as quais aumentam os níveis de turbulência da atmosfera; o mesmo não acontece em condições de atmosfera estável e neutra. Por conseguinte, as condições de atmosfera estável e neutra, por apresentarem os menores níveis de turbulência, diminuem os efeitos dispersivos na CLA, o que não é benéfico na dispersão de poluentes. Portanto, a estabilidade atmosférica possui um papel extremamente importante na determinação da taxa de dispersão de poluentes (Seinfeld, 1986). Desta forma, em condições estáveis, estas perturbações são amenizadas e a dispersão dos poluentes é suprimida, ocorrendo as piores condições de poluição atmosférica, onde os poluentes tendem a ficar concentrados em uma determinada região por não conseguirem se dispersar devido aos baixos níveis de turbulência causados pela condição de estabilidade da atmosfera. É bom ressaltar que, segundo Seinfeld (1986), o escoamento atmosférico é sempre turbulento, sendo necessário fazer uso de modelos de turbulência que descrevem tal fenômeno, e atingir resultados mais realistas.

O atrito do ar com a superfície causa o aparecimento de tensões de cisalhamento, que frequentemente tornam o escoamento turbulento. Obstáculos como árvores, edifícios e picos desviam o escoamento,

causando ondas de turbulência na adjacência do mesmo e no escoamento de vento descendente (Moreira, 2007). De acordo com Neto (2002), a origem da turbulência na camada-limite possui uma forte dependência do comportamento viscoso. Desta maneira, pode-se dizer que os níveis de turbulência na atmosfera aumentam com a velocidade do vento, rugosidade da superfície e instabilidade atmosférica, ou seja, a turbulência, em si, aumenta com as forças mecânicas (atrito e tensão) e térmicas (empuxo) (Seinfeld, 1986).

### 2.3 SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA

Na tentativa de minimizar os impactos causados pelos lançamentos de poluentes gasosos na atmosfera requer-se, primordialmente, o conhecimento de como tais componentes se dispersam após o seu lançamento no meio ambiente. Fatores, como campos de velocidade, temperatura e pressão se conhecidos, auxiliam grandemente o entendimento deste fenômeno físico. É neste ponto que a Fluidodinâmica Computacional, ou do inglês CFD (*Computational Fluid Dynamics*), apresenta-se como uma ótima ferramenta para modelar o escoamento e a dispersão de poluentes no interior da CLA.

A partir destes cálculos, diversos estudos podem ser feitos, incluindo estudos de dispersão e deposição de poluentes, escoamento ao redor de construções, direção de chuvas e neve, conforto dos pedestres, entre outros. Segundo Blocken *et al.* (2007b), uma simulação correta do escoamento na CLA é imperativa para obter resultados precisos e confiáveis de processos atmosféricos relacionados. Considerando que o escoamento atmosférico é turbulento, torna-se necessário o uso de modelos matemáticos que descrevam este comportamento; então será possível obter resultados cada vez mais confiáveis.

Devido ao perfil turbulento dos escoamentos atmosféricos, é fundamental, de acordo com Abrunhosa (2003), que os modelos matemáticos que o descrevem sejam modelados tridimensionalmente, tornando-os capazes de captar os fenômenos provenientes da turbulência. Portanto é comum encontrar trabalhos descrevendo modelos de escoamento atmosférico tridimensionais (Boçon, 1998; Pontiggia *et al.*, 2009).

Boçon (1998) em seu trabalho considerou como modelo de turbulência para a camada limite atmosférica o modelo  $k - \varepsilon$ , utilizando assim um modelo matemático tridimensional para as equações do

escoamento. Como também é mostrado no trabalho de Pontiggia *et al.* (2009), o modelo matemático pode ser composto por um conjunto de equações diferenciais parciais envolvendo o balanço global de massa, mostrado na equação 2.1, o balanço de quantidade de movimento nas três direções, ou seja, as três equações de Navier-Stokes, representadas pela equação 2.2. Em caso de ocorrer grandes gradientes de temperatura é modelada a equação do balanço de energia, equação 2.3. O modelo matemático apresentado por Pontiggia *et al.* (2009) pode ser utilizado em casos de dispersão atmosférica; para tanto são adicionadas a este sistema de equações as equações do balanço das espécies químicas, para cada espécie química em questão, mostradas na equação 2.4.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad 2.1$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\tau) + \rho \vec{g} \quad 2.2$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_v T) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} c_p T) = \nabla \cdot (k_T \nabla T) \quad 2.3$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_a) + \nabla \cdot (\rho_a \vec{v}) = \nabla \cdot (D_M \nabla \rho_a) \quad 2.4$$

Em todas as equações apresentadas,  $\rho$  representa a massa específica da mistura e  $\vec{v}$  o vetor velocidade média mássica do campo de escoamento do fluido. Para a equação de Navier-Stokes, equação 2.2,  $p$  é a pressão estática,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento no fluido, representando as forças viscosas e  $\vec{g}$  é a gravidade, representando as forças de campo. Na equação do balanço de energia, (equação 2.3),  $c_v$  é o calor específico a volume constante e  $c_p$  a pressão constante;  $T$  representa a distribuição de temperatura;  $k_T$  a condutividade térmica do fluido em questão. Por fim, na equação 2.4  $\rho_a$  representa a concentração do componente  $a$  no fluido e  $D_M$  a difusividade mássica deste componente na mistura. A concentração mássica do componente  $a$  na mistura gasosa pode ser representada pelo produto da massa específica da mistura,  $\rho$ , com a fração mássica do componente  $a$ ,  $w_a$ , na mistura gasosa, equação 2.5.

$$\rho_a = \rho w_a \quad 2.5$$

Em casos de dispersão atmosférica, a precisão nos cálculos do perfil de velocidade e da turbulência é de extrema importância na previsão dos campos de concentração, como é mostrado no trabalho de Gorlé *et al.* (2009). Neste foi provado que o uso de diferentes condições de contorno em um modelo de turbulência, fixando-se as condições de contorno para a velocidade, gera resultados do modelo de dispersão bastante diferentes. Por este motivo é necessário simular o escoamento no interior da CLA e encontrar o modelo matemático adequado para este, analisando os perfis de velocidade e turbulência. A partir deste ponto, garantindo que o escoamento está bem avaliado, é possível iniciar os estudos de dispersão do modelo em questão.

### 2.3.1 Turbulência

O escoamento turbulento pode ser definido como um escoamento viscoso no qual as partículas do fluido se movem de maneira aleatória e caótica (Bird *et al.*, 2004). Neste tipo de escoamento, as propriedades do fluido variam constantemente devido ao movimento molecular caótico que causa uma agitação e mistura entre as camadas adjacentes do fluido, comportamento este, observado no interior da camada-limite atmosférica, o qual é o fator determinante na dispersão de poluentes.

Atualmente diversos métodos e modelos matemáticos foram, e estão sendo, desenvolvidos objetivando a predição das propriedades e comportamento deste tipo de escoamento. Existem, basicamente, três formas de modelar um escoamento turbulento, uma através da aproximação RANS, outra completamente simulada através da DNS ou através de uma solução intermediária, a LES. Segundo Pontiggia *et al.* (2009), a aproximação RANS (*Reynolds Average Navier-Stokes*) apresenta-se como sendo uma boa opção por possuir uma menor demanda computacional e bons resultados. Já a DNS (*Direct Numerical Simulation*) demanda muito recurso computacional por exigir malhas mais refinadas a fim de captar todas as escalas relevantes do escoamento, bem como uma solução transiente em um tempo suficientemente grande para fornecer todas as médias das variáveis do escoamento. Devido a todo este grau de dificuldade, atualmente é aplicável apenas a casos muito simples. Por sua vez a LES (*Large Eddies Simulations*) é uma solução intermediária que resolve diretamente as grandes escalas, deixando as pequenas para serem

resolvidas por modelos matemáticos. Mesmo exigindo uma demanda menor que o DNS, o LES ainda possui uma demanda muito grande para cenários complexos, por este motivo sendo muito pouco usada atualmente.

Dentro do estudo de modelagem matemática e simulação numérica de fenômenos atmosféricos, a aproximação RANS é a mais utilizada por apresentar bons resultados e exigir uma menor demanda computacional. Tal aproximação trata-se de uma média no tempo de todas as escalas turbulentas, para fornecer diretamente a solução estatisticamente permanente das variáveis. É introduzida com termos adicionais nas equações da conservação da quantidade de movimento conhecidos como tensores de Reynolds, os quais representam os efeitos das flutuações turbulentas na média do escoamento, que precisa ser modelado (Franke *et al.*, 2004). Esta é a função dos modelos de turbulência da aproximação RANS, determinar as tensões de Reynolds como função das médias das variáveis do escoamento.

A aproximação RANS sugere que a propriedade,  $\phi$ , possa ser decomposta em duas parcelas, uma sendo representada por sua média,  $\bar{\phi}$ , e a outra por suas flutuações (variações turbulentas),  $\phi'$ , como mostrada na Figura 2.5, podendo ser descrita da seguinte forma:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad 2.6$$

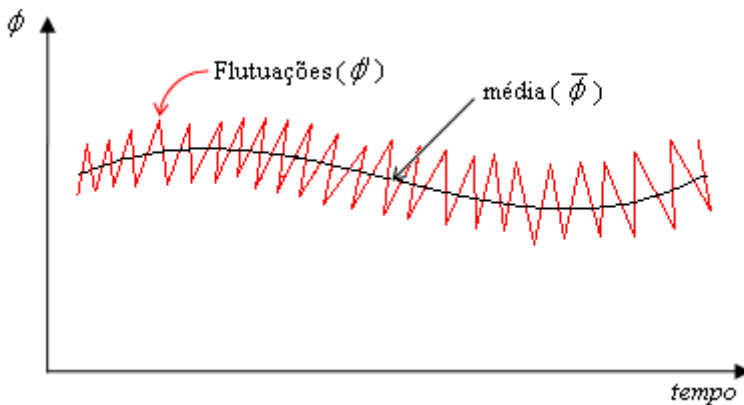


Figura 2.5. Promedição temporal da turbulência.

Submetendo as equações da conservação da massa e quantidade de movimento à decomposição de Reynolds e realizando o procedimento da média, obtêm-se para um fluido incompressível, com viscosidade  $\mu$  constante, sem forças de campo e de empuxo, as seguintes equações médias (Arpaci e Larsen, 1984):

$$\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} = 0 \quad 2.7$$

$$\rho \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \rho (\overline{u_i u_j}) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \mu \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_j} - \overline{\rho u'_i u'_j} \right) + \rho g_i \quad 2.8$$

Na equação 2.8, também conhecida como equação de Navier-Stokes com médias de Reynolds (RANS – Reynolds Averaged Navier-Stokes Equations), o termo  $-\overline{\rho u'_i u'_j}$  é definido como tensor tensão turbulenta de Reynolds o qual representa a transferência de quantidade de movimento devido às flutuações turbulentas. É um tensor simétrico e neste caso mais seis equações são necessárias para o fechamento do sistema, uma para cada componente do tensor (Bird *et al.*, 2002). Desta maneira, surge o problema de fechamento da turbulência, que consiste no aparecimento de um maior número de incógnitas que equações devido ao produto envolvendo as flutuações durante todo este processo. Para tanto a forma de solucionar esta situação é propor modelos de turbulência que introduzem hipóteses de fechamento para estas situações.

Há diversos modelos de turbulência desenvolvidos com características distintas para determinadas situações. No entanto, uma característica há em comum entre todos eles, seu objetivo de prover modelos aproximados que permitam o cálculo das tensões turbulentas de Reynolds em termos das quantidades médias do escoamento.

Visando obter um modelo aproximado que permitisse o cálculo das tensões turbulentas de Reynolds, surge a Hipótese de Boussinesq (1877) que relaciona o tensor tensão de Reynolds com uma propriedade do escoamento turbulento, a viscosidade turbulenta,  $\mu_t$ , a qual não é uma propriedade do fluido e sim do escoamento, pois é função dos mecanismos de transporte turbulento e, portanto, deve ser modelada. Esta relação é representada da seguinte forma:

$$\tau_t = -(\overline{\rho u'_i u'_j}) \equiv \mu_t \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \quad 2.9$$

Desta forma, é inserido o conceito de que a tensão total sofrida por um fluido é a soma das tensões devido à difusão molecular e a turbulenta, podendo ser representada pela seguinte equivalência:

$$\tau \equiv \rho(\nu + \nu_T) \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} = (\mu + \mu_t) \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \quad 2.10$$

Onde  $\nu$  e  $\nu_T$  são, respectivamente, a difusividade de quantidade de movimento molecular e turbulenta.

Em posse destes conceitos e hipóteses desenvolvidos tanto por Reynolds quanto por Boussinesq, todo o campo de estudo sobre turbulência e modelos de turbulência foi gerado, sempre objetivando o cálculo da viscosidade turbulenta a qual é adicionada à viscosidade dinâmica na equação de Navier-Stokes.

Há diferentes formas de avaliar o escoamento turbulento e, conseqüentemente, a viscosidade turbulenta, através de modelos de turbulência, dando origem a muitas teorias e formulações, geralmente classificadas com base no número de equações diferenciais do transporte utilizado para descrever estas grandezas. Dentre estes diversos modelos há o modelo  $k-\varepsilon$ , um modelo de duas equações, ou seja, são resolvidas duas equações diferenciais do transporte, uma para a determinação da energia cinética turbulenta ( $k$ ) e outra para a determinação da taxa de dissipação turbulenta ( $\varepsilon$ ). Determinando-se  $k$  e  $\varepsilon$ , a viscosidade turbulenta também pode ser avaliada.

### 2.3.2 Modelo $k-\varepsilon$

O modelo  $k-\varepsilon$ , por se tratar de um modelo bastante conhecido e discutido entre a comunidade científica, é um dos mais utilizados, pois são conhecidas em detalhes todas suas prováveis causas de erros facilitando a implementação do modelo, além de estar presente em boa parte dos pacotes de códigos dos softwares comerciais. É estável e numericamente robusto possuindo uma capacidade de predição bem estabelecida. O modelo de duas equações é baseado no conceito da viscosidade turbulenta, onde a tensão total sofrida por um fluido em regime turbulento é a soma das tensões devido à viscosidade molecular

e à viscosidade turbulenta, uma propriedade do escoamento turbulento, como já foi mostrado na equação 2.10. É comum em simulações de escoamento e dispersão atmosférica o uso deste modelo (Richards e Hoxey, 1993; Riddle *et al.*, 2004; Blocken *et al.*, 2007a-b; Hargreaves e Wright, 2007; Blocken *et al.*, 2008; Górlé *et al.*, 2009; Pontiggia *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009;).

O modelo de duas equações utiliza duas equações diferenciais no fechamento do problema, uma para resolver a energia cinética turbulenta,  $k$ , e outra para resolver a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta,  $\varepsilon$ . Segundo Arpaci e Larsen (1984), a energia cinética turbulenta é definida como:

$$k = \frac{1}{2} (\overline{u_i' u_i'}) \quad 2.11$$

A energia cinética turbulenta está relacionada com a média das variações turbulentas, ou seja, é a energia cinética despendida pelo alto movimento randômico molecular devido à turbulência.

A partir das equações 2.9 e 2.11 observa-se que a viscosidade turbulenta pode ser representada pela proporcionalidade mostrada na equação 2.12. Segundo Arpaci e Larsen (1984) este termo é definido pela igualdade descrita na equação 2.13.

$$\mu_t \sim \frac{\rho k^2}{\varepsilon} \quad 2.12$$

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad 2.13$$

Na equação 2.13  $C_\mu$  é uma constante de fechamento empírica a alto número de Reynolds,  $\rho$  é a massa específica do fluido,  $k$  é a energia cinética turbulenta e  $\varepsilon$  é a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta. Desta forma, determinando-se  $k$  e  $\varepsilon$ , a viscosidade turbulenta também pode ser determinada e acrescentada às equações de Navier-Stokes, promovendo o fechamento do problema.

Como já mencionado anteriormente, é imprescindível desenvolver duas equações diferenciais que resolvam  $k$  e  $\varepsilon$  para promover o fechamento do problema. Desta forma, a partir de manipulações das equações de Navier-Stokes, é obtida uma equação diferencial do



transporte para a energia cinética turbulenta e outra para a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, como apresentado nas equações a seguir:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = P_k - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad 2.14$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \bar{u}_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} = [C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \varepsilon] \frac{\varepsilon}{k} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] \quad 2.15$$

O termo  $P_k$  presente nas equações 2.14 e 2.15 representa a produção de energia cinética turbulenta, enquanto  $C_{\varepsilon 1}$ ,  $C_{\varepsilon 2}$ ,  $\sigma_\varepsilon$  e  $\sigma_k$  são constantes de fechamento das equações e a velocidade  $\bar{u}_i$  é a parcela da média da velocidade do escoamento na direção  $i$ . A parcela de produção de energia cinética turbulenta é representada por:

$$P_k = -\overline{\rho u_i' u_j'} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = \mu_t \left( \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \quad 2.16$$

Todo escoamento turbulento possui uma característica altamente dissipativa, onde a energia cinética é transformada em calor, pois quanto maiores as flutuações, maiores os gradientes e o cisalhamento local e, conseqüentemente, maior a dissipação viscosa. Desta forma, torna-se necessário um fornecimento contínuo de energia para sua manutenção, sem o qual o regime turbulento entra em decaimento rápido. Tal dissipação é contabilizada pela taxa de dissipação da energia cinética turbulenta.

Para tanto, neste modelo são utilizadas as equações 2.13, 2.14, 2.15, 2.16 para o fechamento de um problema de turbulência.

### 2.3.3 Perfis de Entrada

A descrição precisa do escoamento próximo à superfície é de extrema importância para boa parte das simulações da CLA. Para tanto é necessário ter um bom conhecimento das condições de contorno do problema, principalmente das condições na superfície do domínio, expressas pela rugosidade aerodinâmica do terreno ( $y_0$ ), e das

condições de entrada do domínio, podendo ser dadas por perfis verticais de velocidade,  $k$  e  $\varepsilon$ . De acordo com Blocken *et al.* (2007b), pelo fato de se tratar de um escoamento plenamente desenvolvido, ou seja, sem a variação de propriedades como velocidade, pressão,  $k$  e  $\varepsilon$  na direção do escoamento, os perfis verticais impostos na entrada do domínio devem ser mantidos ao longo do mesmo; portanto deve haver uma homogeneidade horizontal. Segundo Yang *et al.* (2009), uma CLA estável implica em homogeneidade horizontal; este tipo de escoamento acontece quando os perfis verticais estão em equilíbrio com a rugosidade do terreno (Blocken *et al.*, 2007b). Desta forma, a homogeneidade, inexistência de gradientes de  $k$ ,  $\varepsilon$  e da componente da velocidade na direção do escoamento, é uma consequência dos perfis plenamente desenvolvidos.

Blocken *et al.* (2007b) descrevem que os perfis utilizados como dados de entrada são, geralmente, perfis plenamente desenvolvidos representativos da rugosidade característica à montante do domínio, a qual pode ser representada pela rugosidade aerodinâmica ( $y_0$ ) do terreno em questão.

Alguns autores mencionam a classificação de Davenport para rugosidade (Tieleman, 2003; Blocken *et al.*, 2007b). Segundo esta classificação, a superfície pode ser descrita como um terreno aberto, um terreno rugoso ou um terreno muito rugoso. Dentro da classificação de terreno aberto estão as áreas cultivadas ou naturais com vegetações baixas, ou um campo moderadamente aberto, com obstáculos ocasionais a uma distância horizontal relativa de 20 vezes a altura dos obstáculos; neste caso o  $y_0$  é dado como 0,1 m. Já a classificação de terreno rugoso envolve áreas com vegetação mais alta, com um  $y_0$  de 0,25 m. E, no caso da classificação de terreno muito rugoso, têm-se áreas extremamente cultivadas ou com grandes obstáculos como grandes construções separadas por grandes espaços abertos. Também estão incluídas, nesta categoria, áreas suburbanas, onde o  $y_0$  é de 0,5 m para este caso.

No entanto, com o intuito de aprimorar os valores existentes na classificação de Davenport, outros estudos foram desenvolvidos. Tieleman (2003) apresenta alguns dos resultados destes estudos com novos valores para rugosidade, mostrados na Tabela 2.3, onde  $H$  é a altura real da rugosidade do terreno e  $y_0$ , a rugosidade aerodinâmica, é definido como a altura da rugosidade média deste terreno para um

experimento no interior de um túnel de vento obedecendo uma proporcionalidade dimensional.

Desta maneira, de posse dos dados de rugosidade aerodinâmica, é possível encontrar os perfis de entrada do modelo que são dependentes destes valores. Como o modelo de turbulência  $k - \varepsilon$  tem sido usado extensivamente nas simulações CFD da CLA, principalmente em casos de dispersões atmosféricas, este estudo será focado em casos utilizando este mesmo modelo.

**Tabela 2.3. Parâmetros de rugosidade para uma classe de terrenos homogêneos (Fonte: Tieleman, 2003).**

Tipo de Superfície	$y_0 (m)$	$H (m)$
Gramma alta	0,02 – 0,06	0,03 – 0,06
Área agrícola (cultura rasteira)	0,04 – 0,09	0,3 – 1,05
Área agrícola (cultura de grãos –mais alta)	0,12 – 0,18	1,0 – 2,6
Vegetação contínua de arbustos	0,35 – 0,45	2,3 – 3,0
Floresta de pinus madura	0,8 – 1,6	10,0 – 27,0
Floresta tropical	1,7 – 2,3	20,0 – 35,0
Região densa de construções baixas (área suburbana)	0,4 – 0,7	5,0 – 8,0
Região de cidade grande com prédios regulares	0,7 – 1,5	10,0 – 20,0

Muitos tipos de equações têm sido propostas para definir as condições de entrada da simulação no interior da camada-limite atmosférica. Um dos conjuntos de equações mais utilizados é proposto e apresentado por Richards e Hoxey (1993), o qual apresenta três equações de perfis verticais para energia cinética turbulenta, taxa de dissipação de energia cinética turbulenta e velocidade do vento na direção do escoamento. Para chegar nestas equações foi considerado que a tensão de cisalhamento e a pressão eram constantes ao longo da altura, e a velocidade vertical nula, o que resulta nas equações 2.17, 2.18, 2.19.

$$u = \left( \frac{u^*}{\kappa} \right) \ln \left( \frac{y + y_0}{y_0} \right) \quad 2.17$$

$$k = \frac{(u^*)^2}{\sqrt{C_\mu}} \quad 2.18$$

$$\varepsilon = \frac{(u^*)^3}{\kappa(y + y_0)} \quad 2.19$$

A equação 2.17 representa um perfil de velocidade, comumente chamado de perfil de velocidade logarítmico. Já as equações 2.18 e 2.19 apresentam os perfis verticais da energia cinética turbulenta e da taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, respectivamente. Nas equações 2.17, 2.18, 2.19,  $\kappa$  é a constante de von Kármán, constante adimensional podendo assumir valores entre 0,40 a 0,42;  $y$  é a componente vertical do sistema coordenado;  $y_0$  é a rugosidade aerodinâmica do terreno;  $C_\mu$  é uma constante de fechamento empírica do modelo  $k - \varepsilon$ ; e, por fim,  $u^*$  é a velocidade de atrito.

A velocidade de atrito,  $u^*$ , surge a partir da hipótese de tensão de cisalhamento constante, equação 2.20. Richards e Hoxey (1993) apresentam a forma como usualmente é calculada a velocidade de atrito, equação 2.21. Nesta equação,  $u_{ref}$  é uma velocidade de referência conhecida a uma altura de referência  $y_{ref}$  do perfil vertical de velocidade real.

$$\tau = \rho (u^*)^2 \quad 2.20$$

$$u^* = \frac{\kappa u_{ref}}{\ln \left( \frac{y_{ref} + y_0}{y_0} \right)} \quad 2.21$$

Outra equação para o perfil vertical de velocidade que pode ser utilizada no lugar do perfil logarítmico, apresentada em alguns trabalhos (Moreira, 2007; Tominaga *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008), é chamada de perfil de velocidade dado pela lei da potência, apresentada na equação 2.22.

$$u = u_{ref} \cdot \left( \frac{y}{y_{ref}} \right)^\alpha \quad 2.22$$

Não há justificativas teóricas para este perfil, mas é conhecido por se ajustar bem ao perfil médio de velocidade quando parâmetros adequados são definidos (Stangroom, 2004). Yang *et al.* (2008) mostraram que o perfil de velocidade imposto na condição de entrada influencia a solução numérica e que, para o caso de um escoamento atmosférico em torno de um corpo fechado, o perfil logarítmico se apresenta como o mais adequado.

### 2.3.4 Lei de Parede

Em uma camada limite turbulenta são definidas três regiões distintas, a sub-camada viscosa, a camada logarítmica e a camada turbulenta. Na primeira, o escoamento é semelhante ao laminar e o transporte das propriedades é atribuído aos efeitos difusivos moleculares. No caso da camada turbulenta, a componente da velocidade na direção do escoamento tende ao valor médio da componente da velocidade ( $\bar{u}_i$ ) na direção do escoamento fora da camada limite, ou seja,  $u_i \rightarrow \bar{u}_{i \rightarrow \infty}$ . Já na camada logarítmica, ou de amortecimento, os transportes moleculares e turbulentos se equivalem. A Figura 2.6 representa uma camada limite turbulenta com as três regiões delimitadas. É possível observar que na sub-camada viscosa há um comportamento linear da velocidade com a distância da parede.

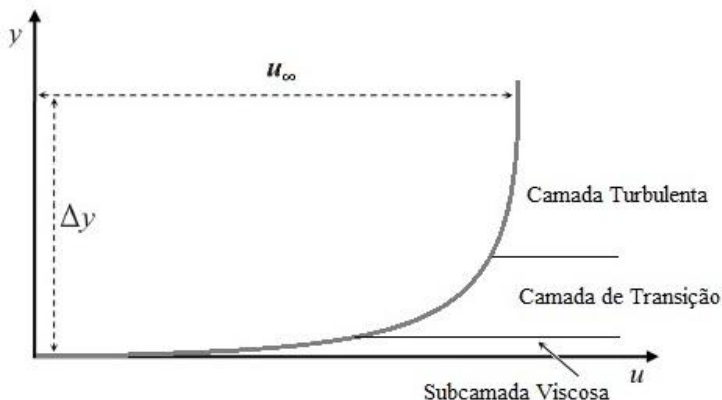


Figura 2.6. Regiões da Camada Limite Turbulenta.

Devido ao fato do modelo de turbulência  $k - \varepsilon$  ser definido para altos números de Reynolds, este passa a não ser válido para a região próxima à parede devido à característica laminar de seu comportamento, pois as tensões viscosas sobrepujam as tensões turbulentas nesta camada. As leis de parede têm a função de limitar o comportamento de  $k$  e  $\varepsilon$  junto à parede, na subcamada viscosa, ou seja, tal artifício dispensa a resolução das equações de turbulência nos nós próximos à parede, onde o escoamento perde suas características turbulentas.

A dedução da lei de parede é mostrada no trabalho de Rezende (2008) e utilizada pelo software ANSYS CFX como condição de contorno na parede para conectar a sub-camada viscosa ao escoamento médio e equações do transporte turbulentas. Esta lei é expressa por uma relação logarítmica mostrada na equação 2.23, representada por uma velocidade adimensional próxima a parede,  $u^+$ , definida como sendo a razão entre a velocidade tangencial à parede,  $u_t$ , e a velocidade de atrito na parede,  $u^*$ .

$$u^+ = \frac{u_t}{u^*} = \frac{1}{\kappa} \ln(y^+) + C \quad 2.23$$

Na equação 2.23,  $y^+$  representa a distância adimensional da parede, ou seja, a distância adimensional do primeiro nó à parede,  $\kappa$  é uma constante de fechamento desta lei, já apresentada anteriormente, denominada constante de von Kármán e  $C$  é uma constante adimensional dependente da rugosidade da parede. A distância adimensional da parede,  $y^+$ , é definida pela equação 2.24, sendo  $\rho$  e  $\mu$  a massa específica e a viscosidade do fluido em questão, respectivamente, e  $\Delta y$  é a distância entre o primeiro nó pertencente a parede e o nó adjacente, seguindo a direção perpendicular à parede, onde é computada a velocidade  $u_t$ .

$$y^+ = \frac{\rho \cdot \Delta y \cdot u^*}{\mu} \quad 2.24$$

Esta variável, a distância adimensional, indica o quão adequada a malha está para o modelo em questão. O ANSYS CFX recomenda que

para o modelo  $k - \varepsilon$  o valor desta variável esteja entre o seguinte intervalo:

$$20 \leq y^+ \leq 300 \quad 2.25$$

Segundo Hargreaves *et al.* (2007), para se obter uma aplicação mais consistente e precisa da lei logarítmica de parede, é necessário manter o  $y^+$  entre 30 e 300; já Blocken *et al.* (2007a) mencionam que esta faixa deve ficar entre 30 e 100. Para tanto, é um consenso entre diversos autores (Hargreaves e Wright, 2007; Blocken *et al.*, 2007a,b; Yang *et al.*, 2008; Gorlé *et al.*, 2009) que a primeira camada vertical, adjacente à base do domínio, deve possuir uma altura ( $y_p = \Delta y$ ) equivalente a um  $y^+$  superior a 30.

As funções de parede baseiam-se na hipótese de que existe um equilíbrio na camada limite turbulenta (Moreira, 2007), ou seja, o termo de produção de energia cinética turbulenta é assumido igual à taxa de dissipação (Rezende, 2008). Desta forma, os valores de  $k$  e  $\varepsilon$  na primeira camada de nós da malha, adjacentes à parede, são obtidos a partir de tal hipótese. A dedução para as equações dos valores de  $k$  e  $\varepsilon$  são mostradas tanto no trabalho de Rezende (2008) quanto no trabalho de Moreira (2007). As equações 2.26 e 2.27 mostram a forma final das equações para o cálculo dos valores da energia cinética turbulenta e da dissipação da energia cinética turbulenta, respectivamente, na primeira camada de nós adjacentes à parede, em função da velocidade de atrito.

$$k = \frac{(u^*)^2}{\sqrt{C_\mu}} \quad 2.26$$

$$\varepsilon = \frac{(u^*)^3}{\kappa \cdot \Delta y} \quad 2.27$$

A equação 2.23 é apropriada quando as paredes são consideradas hidraulicamente suaves, pois a rugosidade acarreta em um aumento da turbulência nas regiões próximas à parede resultando em um aumento da tensão de cisalhamento e dos coeficientes de transporte na região. Desta forma, como apresentado por ANSYS CFX, o perfil logarítmico de velocidade para paredes rugosas é dado por:

$$u^+ = \frac{u_t}{u^*} = \frac{1}{\kappa} \ln(y^+) + B - \Delta B \quad 2.28$$

sendo B uma constante com o valor atribuído de 5,2 e  $\Delta B$  uma função da rugosidade adimensional,  $h_s^+$ , definida como:

$$h_s^+ = \frac{h_s u^*}{\nu} \quad 2.29$$

Para tanto, a equação 2.29 torna-se dependente de  $h_s$ , definido como a rugosidade equivalente, ou seja, um valor médio da altura da rugosidade física da superfície em questão. Sendo assim, esta função de parede requer o uso do valor da rugosidade equivalente, a qual é relacionada com a rugosidade aerodinâmica,  $y_0$ , através de uma relação vastamente discutida na literatura (Hargreaves e Wright, 2007; Blocken *et al.*, 2007a,b; Blocken *et al.*, 2008; Górlé *et al.*, 2009) e apresentada na equação 2.30.

$$h_s = 29,6 \cdot y_0 \quad 2.30$$

### 2.3.5 Simulação de uma CLA

O uso de softwares comerciais para o cálculo do escoamento e dispersão atmosférica é bastante difundido (Blocken *et al.*, 2007a-b; Hargreaves e Wright, 2007; Moreira, 2007; Blocken *et al.*, 2008). Blocken *et al.* (2007a-b), a partir de seus resultados, demonstram uma forma adequada de simular uma CLA com o auxílio de um software comercial, o ANSYS CFX 10.0.

Tanto as condições de entrada como a função de parede é de extrema importância para se obter uma solução numérica precisa e confiável. Utilizando os dados de rugosidade corretos, associados aos perfis verticais mais adaptáveis ao problema e à função de parede adequada é possível simular implicitamente as regiões à montante e à jusante da região central do domínio.

Têm sido amplamente discutidos na literatura métodos para alcançar a homogeneidade horizontal e assim simular a CLA da forma mais precisa possível (Hargreaves e Wright, 2007; Blocken *et al.*,



2007a-b; Gorlé *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009). Muitos deles encontram dificuldades em chegar à homogeneidade horizontal e o principal problema apontado é o tipo de função de parede utilizada para o caso de um terreno com uma rugosidade uniforme.

Há uma série de recomendações para se obter bons resultados em casos de simulação de escoamento no interior de CLA. Em problemas de camada limite turbulenta, recomenda-se o uso de malhas estruturadas perto da parede, pois o refino e a aplicação mais exata das leis de parede só são conseguidos com malhas estruturadas nestas regiões (Maliska, 2004). Já de acordo com Blocken *et al.* (2007b), há quatro condições que devem ser satisfeitas, simultaneamente, quando a rugosidade é expressa em termos de rugosidade equivalente,  $h_s$ , listadas abaixo:

1. A malha deve ser suficientemente refinada verticalmente, na base do domínio computacional;
2. Deve haver uma homogeneidade horizontal dos perfis verticais da CLA nas regiões à montante e à jusante da região central do domínio;
3. A distância entre o primeiro e o segundo nó da malha,  $y_p$ , deve ser maior que a rugosidade física do terreno em questão,  $h_s$ , ou seja:

$$y_p > h_s$$

4. A relação entre a rugosidade equivalente,  $h_s$ , e sua correspondente rugosidade aerodinâmica,  $y_0$ , deve ser conhecida.

A primeira exigência é importante para todos os estudos computacionais de escoamentos próximos à superfície da Terra (Blocken *et al.*, 2007b), pois é a região de maior turbulência devido à proximidade da parede. Desta forma, a malha deve ser suficientemente refinada próxima à base do domínio, respeitando o intervalo de valores para a distância adimensional,  $y^+$ , apresentado na equação 2.25, para que sejam levados em conta nos cálculos os efeitos viscosos na superfície e sejam computados os grandes gradientes das propriedades dentro da região da camada limite.

A segunda exigência, homogeneidade horizontal dos perfis verticais, está ligada ao fato de que os perfis verticais, utilizados como condição de entrada, são equações algébricas dependentes da rugosidade

aerodinâmica,  $y_0$ . As funções de parede, utilizadas como condições de contorno na base do domínio, também são equações algébricas, no entanto dependentes da rugosidade equivalente,  $h_s$ . Ambas as condições de contorno influenciam a formação dos perfis verticais de velocidade,  $k$  e  $\varepsilon$  ao longo do escoamento. Desta forma, a correta utilização das informações sobre a rugosidade na superfície previne os gradientes na direção do escoamento (Blocken *et al.*, 2007b), pois como estas equações representam os perfis plenamente desenvolvidos destas propriedades, estes não devem variar ao longo do escoamento, como já mencionado anteriormente.

Com relação ao terceiro critério, o primeiro nó da malha confere a condição de parede, enquanto o segundo nó da malha deve estar posicionado dentro do escoamento para calculá-lo, pois é fisicamente incoerente haver nós dentro da região da rugosidade física do domínio.

Já a quarta exigência está baseada na equação 2.30, em outras palavras, na relação entre a rugosidade aerodinâmica e a rugosidade relativa, com o intuito de manter uma conexão entre os perfis verticais da CLA e a função de parede.

É de grande valia que os quatro requisitos mencionados sejam satisfeitos para se obter resultados precisos do escoamento no interior de uma camada limite atmosférica. Entretanto, nem sempre é possível cumpri-los simultaneamente, principalmente quando se trata de rugosidades aerodinâmicas muito altas, como no caso de simulações atmosféricas.

De acordo com o terceiro critério, a distância entre os dois primeiros nós da malha,  $y_p$  deve ser maior que a rugosidade relativa,  $h_s$ , para não haver nós dentro da rugosidade física do domínio. Se  $h_s$  for muito alta, consequência do quarto critério, equação 2.30, o primeiro critério, que enfatiza o uso de uma malha refinada na base do domínio, será quebrado. Porém, este é o mais importante, uma vez que a base do domínio é onde se localiza a região com os maiores gradientes. Portanto, deve-se cumprir o primeiro requisito e também o segundo, pois deve haver homogeneidade horizontal para garantir que o regime seja plenamente desenvolvido. O terceiro critério é de extrema importância, pois fisicamente não deve haver nós dentro da região de rugosidade do domínio. Segundo Blocken *et al.* (2007b), geralmente o quarto requisito é quebrado e o valor da rugosidade relativa utilizado em boa parte das simulações da CLA é inferior ao requerido pela relação dada entre  $h_s$  e  $y_0$ . Por exemplo, pode ser utilizado para a rugosidade relativa o mesmo

valor da rugosidade aerodinâmica. Para tanto são feitos testes visando obter o melhor valor de rugosidade relativa para alcançar a homogeneidade horizontal.

Os resultados finais obtidos a partir da simulação numérica necessitam ser validados; para tanto é recomendado que sejam utilizados resultados experimentais obtidos a partir de experimentos em túnel de vento devido à alta repetibilidade de dados, o que não ocorre com experimentos em campo (Franke *et al.*, 2004). O trabalho realizado por Aubrun e Leitl (2004) é um bom exemplo de dados utilizados para a validação da simulação do escoamento e dispersão de poluentes em CLA. Neste trabalho é reproduzido em túnel de vento um caso real de dispersão e escoamento atmosférico. A Figura 2.7 mostra o modelo em escala, da geometria real, utilizado no trabalho de Aubrun e Leitl (2004), o qual forneceu um conjunto de dados extenso, disponível no banco de dados da CEDVAL.



**Figura 2.7. Modelos em escala do caso real, utilizado no túnel de vento (Fonte: CEDVAL)**

Portanto, a obtenção de resultados precisos, para o escoamento e dispersão de poluentes atmosféricos através do uso de ferramentas numéricas, está intimamente ligada com as condições de contorno

utilizadas e fatores como a rugosidade equivalente e o refino da malha nas regiões próximas à base do domínio, pois estes fatores definem a homogeneidade do escoamento, caracterizando-o como plenamente desenvolvido. Quanto à validação do modelo, é de extrema importância o uso de dados obtidos experimentalmente em túnel de vento devido à repetibilidade dos dados.

### 3 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA

---

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias matemáticas e numéricas utilizadas na obtenção dos campos de concentração de compostos emitidos a partir de chaminés industriais reais objetivando mensurar o impacto ambiental das emissões dos gases de combustão gerados a partir da queima de gás natural e biomassa.

Inicialmente foi estabelecido e validado um modelo matemático adequado para o problema físico em questão. Para tanto foi necessário avaliar o escoamento com intuito de se verificar se as condições de contorno eram adequadas ao modelo. Em seguida foram incluídas ao modelo as equações da conservação da espécie química e da energia, e, então, avaliado o campo de concentração. Este foi validado com o trabalho de Aubrun e Leitl (2004).

As condições de contorno na chaminé do forno, utilizadas na simulação de um caso real, foram obtidas a partir do procedimento experimental. Tais amostras de gases foram retiradas de uma indústria oleira da região sul de Santa Catarina a qual produz telhas e tijolos.

Todos os resultados foram obtidos com auxílio do *software* de simulação CFD comercial ANSYS CFX<sup>®</sup> Release 12.

#### 3.1 MODELO MATEMÁTICO

Aqui é apresentado o sistema completo de equações utilizado no modelo final do trabalho. Devido à característica turbulenta dos escoamentos atmosféricos, o modelo utilizado é tridimensional.

Como já mencionado no Capítulo 2, o modelo matemático representativo de um caso de dispersão atmosférica consiste em um conjunto de equações diferenciais parciais representando o balanço global de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas. É considerada a hipótese de fluido newtoniano, pois as variações de massa para escoamentos na atmosfera são muito pequenas. O termo de dissipação viscosa será desprezado pois são velocidades muito baixas quando comparadas com a sônica, assim como o termo de geração de energia não será considerado, pois as fontes geradoras de calor, como por exemplo fontes de absorção ou radiação de calor, serão desprezadas neste modelo. Para tanto tem-se o seguinte conjunto de equações a serem resolvidas:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad 3.1$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{ef} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] + S_i \quad 3.2$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j T) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{k_T}{\rho c_p} \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) \right) \quad 3.3$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_a) + \nabla \cdot (\rho_a \vec{v}) = \nabla \cdot (D_M \nabla \rho_a) \quad 3.4$$

onde  $\mu_{ef}$  é a composição entre a viscosidade molecular e a viscosidade turbulenta, como apresentado na equação 3.5.

$$\mu_{ef} = \mu + \mu_t \quad 3.5$$

Como modelo de turbulência optou-se pelo modelo  $k - \varepsilon$  por ser numericamente robusto possuindo uma capacidade de predição bem estabelecida, além de ser um modelo bastante divulgado em trabalhos de modelagem de escoamentos atmosféricos por sua estabilidade. As equações utilizadas são as mesmas apresentadas no Capítulo 2, equações 2.13, 2.14, 2.15, 2.16. Os valores dos coeficientes utilizados para tais cálculos foram os coeficientes padrão do modelo

### 3.2 CONDIÇÕES DE CONTORNO

As condições de contorno tendem a limitar o comportamento de um fluido no domínio (Moreira, 2007), principalmente as condições na entrada e base do domínio, as quais possuem grande influência sobre o resultado final do cálculo do escoamento em questão. Desta forma é necessário encontrar o conjunto de condições que mais se adequem à física do problema, juntamente com o modelo matemático proposto.

Para tanto foi utilizado, como condição de contorno na entrada um perfil de velocidade prescrito, o perfil logarítmico, representando o escoamento plenamente desenvolvido, mostrado na equação 3.6, dependente da altura ( $y$ ) e da velocidade de atrito ( $u^*$ ), a qual é definida no Capítulo 2 pela equação 2.21.

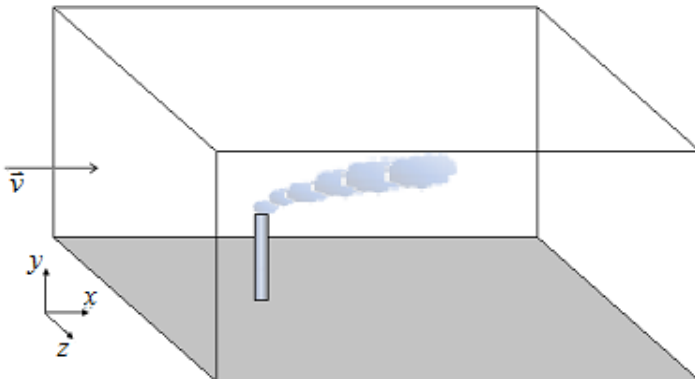
$$u = \left( \frac{u^*}{\kappa} \right) \ln \left( \frac{y + y_0}{y_0} \right) \quad 3.6$$

Como visto na seção 3.1, o modelo de turbulência utilizado foi o  $k - \varepsilon$ ; desta forma é necessário que as condições de contorno propostas sejam representativas, não só das equações gerais do escoamento, como deste modelo de turbulência. Devido ao uso deste modelo para o fechamento do problema de turbulência, faz-se necessário o uso de condições de contorno para a energia cinética turbulenta e dissipação de energia cinética turbulenta. Portanto foram utilizados os perfis verticais prescritos de  $k$  e  $\varepsilon$  sugeridos por Richards *et al.* (1993), mostrados nas equações 3.7 e 3.8, previamente apresentadas no Capítulo 2.

$$k = \frac{(u^*)^2}{\sqrt{C_\mu}} \quad 3.7$$

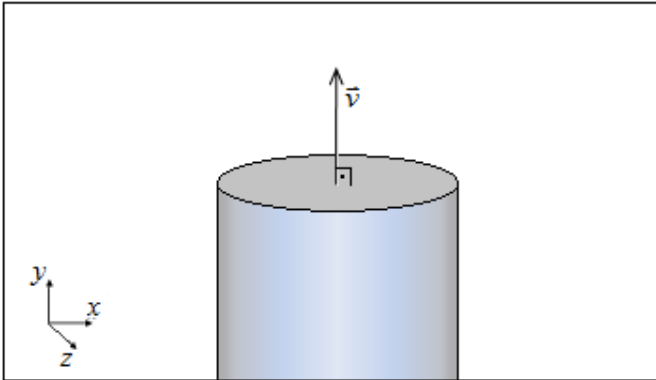
$$\varepsilon = \frac{(u^*)^3}{\kappa(y + y_0)} \quad 3.8$$

A temperatura na entrada é considerada como um valor prescrito, assim como a concentração da espécie química. Considerando que o vento possui a direção e o sentido do eixo positivo da coordenada  $x$ , então é admitido que na entrada do domínio a concentração dos poluentes seja nula, pois o escoamento ainda não alcançou a fonte de poluentes, representada pela chaminé, como é esboçado na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Vetor velocidade do vento na entrada do domínio.

Na saída da chaminé é prescrito um valor para a temperatura, concentração dos gases e velocidade de saída dos poluentes. O vetor velocidade dos gases provenientes da chaminé, nesta região, foi considerado normal ao plano de saída, como mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2. Direção e sentido do vetor velocidade na saída da chaminé.**

A base do domínio foi considerada como uma parede rugosa, dada uma condição de não escorregamento com uma rugosidade conhecida e utilizada uma função de parede padrão do *software*, apresentada na equação 2.28.

Para as laterais e topo foi utilizada condição de simetria, ou seja, considerado que as paredes funcionassem como “espelhos” para o escoamento, ou seja, de um lado das paredes a imagem é espelhada do escoamento no lado oposto do plano. Desta forma, para garantir a simetria é considerada a velocidade normal ao plano como nula, equação 3.9, assim como os gradientes normais das variáveis escalares também o são, equação 3.10.

$$u_n = 0 \quad 3.9$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_n} = 0 \quad 3.10$$

Nestas equações o sub-índice  $n$  indica a componente normal do vetor velocidade, equação 3.9, e a componente normal ao plano de simetria, equação 3.10.



Para a saída foi atribuído um valor de pressão médio sobre esta superfície, o qual permite o cálculo do perfil de pressão na região de saída do domínio baseado nas influências do escoamento à montante desta região e do valor de pressão média especificada. A pressão média especificada como condição de contorno,  $\bar{p}_{espec}$ , é definida como a integral de área dos pontos de integração,  $p_{pi}$ , nesta região.

$$\bar{p}_{espec} = \frac{1}{A} \int_A p_{pi} dA \quad 3.11$$

Para assegurar a condição da equação 3.11, comentada anteriormente, a pressão em cada um dos pontos de integração deve obedecer à equação 3.12, onde  $p_K$  é a pressão no ponto nodal calculada a partir do escoamento e  $\bar{p}_K$  é a pressão média nodal sobre toda a região de saída.

$$p_{pi} = \bar{p}_{espec} + (p_K - \bar{p}_K) \quad 3.12$$

Nesta equação a pressão no ponto de integração é ajustada de forma que seu valor seja a soma entre a pressão média especificada na superfície e a diferença entre valor local da pressão e o valor médio da pressão sobre toda a região (ANSYS, 2008). Para tanto é determinado um parâmetro descrito por ANSYS (2008), *pressure profile blend* ( $\theta$ ), o qual descreve o perfil de pressão na saída relacionando a pressão no ponto de integração com o valor calculado a partir do escoamento, à montante da saída do domínio. Este parâmetro varia entre 0 e 1 e determina o quão semelhante o perfil de pressão imposto na saída é do perfil de pressão calculado à montante. Um valor de  $\theta$  nulo indica que não há diferença entre os valores à montante e o perfil de pressão na saída. Por outro lado, um valor unitário impõe uma relação totalmente dependente do perfil de pressão com os valores à montante da saída. Para valores entre 0 e 1, a pressão na saída é calculada através da equação a seguir.

$$p = \theta \cdot p_{perfil} + (1 - \theta) P_{calculado} \quad 3.13$$

Nesta equação,  $p_{\text{perfil}}$  será a pressão calculada a partir do valor de pressão média especificado,  $\bar{p}_{\text{espec}}$ , e  $P_{\text{calculado}}$  é calculado a partir do escoamento, ou seja, através dos valores à montante da região de saída do domínio. Desta forma, a pressão em cada ponto na região de saída é uma ponderação entre o valor calculado a partir do escoamento e o valor imposto como média na condição de contorno nesta região, deixando esta condição bastante atrelada às condições do escoamento.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos parâmetros e coeficientes utilizados em todas as simulações.

**Tabela 3.1. Parâmetros do modelo.**

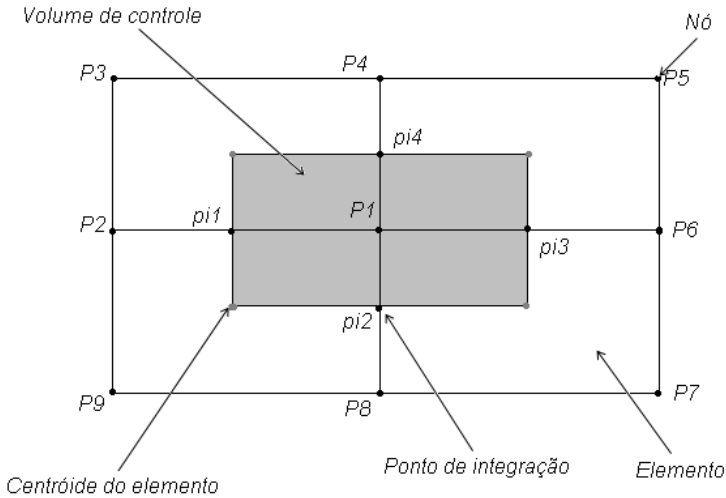
$y_p$ (m)	$y_0$ (m)	$h_s$ (m)	$\kappa$
0,014	0,065	0,013	0,40
$u_{\text{ref}}$ (m/s)	$y_{\text{ref}}$ (m)	$\bar{p}_{\text{espec}}$ (kPa)	$u^*$ (m/s)
2,69	10	101,33	0,213743

### 3.3 MÉTODO NUMÉRICO

Neste trabalho foi utilizado, como ferramenta computacional para a resolução do sistema de equações apresentado, o software comercial CFX 12.0. Este pacote computacional utiliza como método numérico o Método dos Volumes Finitos Baseado em Elementos, ou a sigla proveniente do inglês EbFVM. Este método apresenta a característica do Método dos Volumes Finitos (FVM), por sua natureza conservativa e a característica do Método dos Elementos Finitos (EFM), por sua liberdade geométrica. Segundo Maliska (2004), este é um método de volumes finitos, já que realiza balanço sobre os volumes de controle criados a partir de elementos, empresta apenas do método de elementos finitos sua representação geométrica. O objetivo deste método é aplicar malhas não estruturadas em um método conservativo, devido a sua maior adaptação a geometrias complicadas apresentadas por boa parte dos problemas de CFD.

Neste método as propriedades são armazenadas nos nós da malha; para tanto é necessária a construção de subvolumes de controle a partir de cada elemento da malha em torno de um nó. Desta forma é

construído um volume de controle, mostrado na Figura 3.3, para o qual são obtidas as equações aproximadas.



**Figura 3.3. Construção de um volume finito centrado em P1.**

As equações da conservação, apresentadas na seção anterior, são integradas no volume e no tempo, obtendo-se as equações a seguir. A dedução destas equações é apresentada em Maliska (2004).

$$\frac{M_P - M_P^0}{\Delta t} + \sum_{pi} (\rho u_j \Delta n_j)_{pi} = 0 \quad 3.14$$

$$\frac{M_P(\phi)_P - M_P^0(\phi)_P^0}{\Delta t} + \sum_{pi} (\rho u_j \Delta n_j)_{pi}^0(\phi)_{pi} = \sum_{pi} \left( \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \Delta n_j \right)_{pi} + (S_P^\phi \phi_P + S_C^\phi) \Delta V \quad 3.15$$

onde  $\Delta n_j$  é o o módulo do vetor normal à superfície de controle na direção  $j$ ,  $\Delta V$  é o volume do volume de controle,  $\Delta t$  é o intervalo de tempo. Os subíndices  $pi$  representa os pontos de integração, os quais

localizam-se na região central entre o centróide do elemento e a região mediana da sua face; são neles que os fluxos devem ser avaliados.

A equação 3.14 é referente à equação da conservação da massa. Por sua vez, a equação 3.15 está apresentada na forma geral, onde  $\phi$  pode assumir os valores das propriedades  $u_i$ ,  $T$ , ou  $\rho_a$ . Para cada um destes casos,  $\Gamma^\phi$  assumirá diferentes valores e, para o caso da equação da conservação da quantidade de movimento, o termo de pressão é inserido dentro do termo fonte. A Tabela 3.2 mostra o valor de  $\Gamma^\phi$  para cada um dos casos citados.

**Tabela 3.2. Valores de  $\Gamma^\phi$  para as equações da conservação.**

Equação da Conservação	$\phi$	$\Gamma^\phi$
Quantidade de movimento em x	$u$	$\mu$
Quantidade de movimento em y	$v$	$\mu$
Quantidade de movimento em z	$w$	$\mu$
Energia	$T$	$k/c_p$
Espécie química	$\rho_a/\rho$	$\rho D_M$

Como é possível observar, os fluxos estão relacionados com os pontos de integração; no entanto, assim como no método dos volumes finitos, as propriedades devem ser relacionadas nos pontos nodais. Portanto, deve haver um tratamento dos termos advectivo e difusivo através de funções que relacionem as propriedades nos pontos de integração com os pontos nodais, as chamadas funções de interpolação.

Para manter a estabilidade da solução, foi empregada, para os termos advectivos das equações de quantidade de movimento e massa, a função de interpolação *upwind* de primeira ordem, a qual estabilizará a convergência da solução. Para as demais equações foi aplicada a função *upwind* de segunda ordem.

### 3.4 DOMÍNIO

A priori foi contruído um domínio suficientemente grande e vazio para avaliar o refino da malha. O domínio gerado possuía 5000 m de comprimento, 2500 m de largura e 500 ms de altura.

Como a validação do modelo foi baseada no trabalho de Aubrun e Leitl (2004), com publicações no banco de dados da CEDVAL, era necessário que a geometria utilizada para os testes de malha possuísse as mesmas características, conforme ilustrado na Figura 3.4. Com auxílio do banco de dados da CEDVAL, foi possível obter maiores detalhes sobre as medidas em escala desta geometria.

A altura das chaminés, em escala real, é de 8,5 m, enquanto o galpão possui um comprimento de, aproximadamente, 55 m, sendo a altura do galpão menor de 7,65 m e do maior de 10,6 m. Os experimentos de Aubrun e Leitl (2004) foram extrapolados para escala real, por isso são fornecidas as medidas do galpão em escala real, não apenas na escala reduzida (túnel de vento).

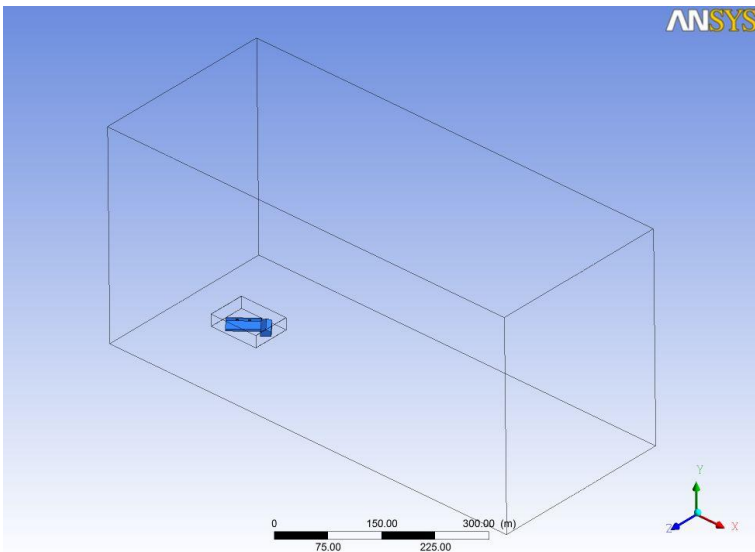


**Figura 3.4. Modelo em túnel de vento. (Fonte: CEDVAL, 2010)**

Com relação ao tamanho do domínio, foram respeitados alguns critérios recomendados no trabalho de Tominaga *et al.* (2008). A altura

do domínio deve ser de no máximo 3% da taxa de bloqueio, as laterais em torno de  $2,3W$ , onde  $W$  é a largura do prédio, a distância do prédio para a saída do domínio é de  $15H$  e a distância para a entrada de  $5H$ , sendo  $H$  a altura máxima do prédio (Tominaga *et al.*, 2008; apud Franke, 2006). Estes parâmetros devem ser respeitados para que não haja influências das superfícies do domínio no escoamento principal. Portanto, visando respeitar tanto os critérios citados, como os limites de tamanho determinados pelo trabalho de Aubrun e Leitzl (2004), foi estabelecido que o domínio possuiria 354 m de altura por 750 m de comprimento e 309 m de largura, conforme ilustrado na Figura 3.5.

Por apresentarem características semelhantes e a altura da chaminé ser aproximadamente a mesma, a geometria e domínio utilizados nas simulações finais da dispersão de poluentes reais na atmosfera será a mesma já citada nesta seção.



**Figura 3.5. Domínio utilizado para a validação e testes de malha.**

### 3.5 MALHA

Foram realizados testes visando diagnosticar a malha mais adequada para o modelo em questão. O primeiro caso a ser analisado foi uma malha com domínio vazio, utilizada na validação das condições de

contorno ideais para o escoamento, citadas na seção 3.2. O parâmetro a ser analisado neste caso foi o refino da malha com o intuito de alcançar os valores de  $y^+$  dentro da faixa esperada, equação 2.25. Nestes testes só foram resolvidas as equações da conservação da massa, da quantidade de movimento e do modelo de turbulência, pois esta era só uma avaliação do refino de malha e condições de contorno do escoamento, as quais dependiam apenas destas equações. O domínio utilizado, já descrito na seção anterior, era suficientemente grande para garantir e provar a homogeneidade horizontal do modelo, corroborando com o esperado para o escoamento no interior de uma CLA. Desta maneira pode-se garantir o correto uso das condições de contorno para o modelo.

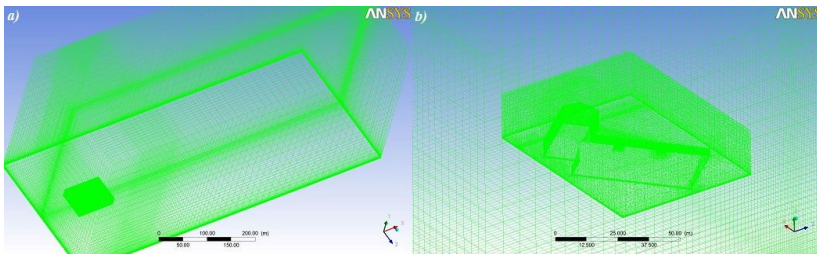
No segundo caso foi avaliado o uso de uma malha com um domínio descrevendo a geometria apresentada no trabalho de Aubrun e Leitl (2004), conforme ilustrado na Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Visão do túnel de vento. (Fonte: CEDVAL).

Para esta situação foi avaliado o tipo de malha e o refino. Quanto ao tipo de malha, devido à geometria do galpão ser mais complexa e não alinhada com a coordenada  $x$ , era necessária uma malha tetraédrica. No entanto, este tipo de malha não gera bons resultados em cálculos de

escoamento em camada-limite. Para tanto, optou-se por uma malha mista, ilustrada na Figura 3.7, onde na região afastada do galpão utiliza-se uma malha hexaédrica, com maior precisão de cálculo, e na região do galpão, devido às limitações da geometria, é utilizada uma malha tetraédrica. Aqui foi avaliado o distanciamento entre o galpão e a interface dos dois tipos de malha. Em uma primeira avaliação foi simulada uma interface bem próxima ao galpão e, em uma segunda avaliação, a interface foi posicionada a uma distância determinada do prédio, maior que a primeira. Para efeito de comparação, foi testada uma malha não-estruturada, tetraédrica.



**Figura 3.7. Malha mista: a) malha completa; b) região tetraédrica.**

No teste de refino foi avaliado o refinamento da malha nas regiões de possível recirculação do escoamento, onde uma malha pouco refinada poderia ocasionar divergência da solução. Nestas regiões, a malha foi refinada até o limite operacional de *hardware* com o intuito de encontrar a malha que oferecesse a melhor solução com o menor refinamento, em outras palavras, a malha que oferecesse o melhor “custo/benefício”, com o intuito de reduzir o tempo computacional.



## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no procedimento experimental de análise dos gases emitidos a partir de chaminés industriais com diferentes tipos de combustíveis. Inicialmente foram feitos testes de recuperação para avaliar o procedimento de extração e *clean-up* do analito. Em seguida foram retiradas amostras de gases provenientes da combustão de lenha e gás natural em dois fornos industriais de uma indústria cerâmica na região sul de Santa Catarina.

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizados como solventes, tanto para diluição dos padrões, procedimento de extração e *clean-up*, assim como para limpeza de vidrarias, diclorometano (DCM) e hexano das marcas Vetec, Merck e Mallinckrodt. Tomou-se bastante cuidado com a manipulação da vidraria, evitando qualquer tipo de provável contaminação que pudesse ser detectada nos equipamentos de análise. Portanto, estes materiais foram lavados com água, detergente, água destilada e etanol 80%. Antes do uso, cada material era lavado com DCM e hexano, para garantir a retirada de possíveis impurezas impregnadas em suas paredes.

Os padrões adquiridos foram da marca Accustandard, incluindo o padrão interno, utilizado como *surrogate* para rastrear a recuperação de uma amostra real. O padrão dos HPAs veio diluído em uma solução de DCM/benzeno e continha os 16 HPAs prioritários segundo a EPA, já listados na Tabela 4.1. O padrão interno continha os cinco deuterados, citados na Tabela 4.1 juntamente com seus HPAs correspondentes. Cada um destes aromáticos deuterados possui um comportamento semelhante a um grupo de HPAs correspondentes, ou seja, o comportamento de cada aromático durante a análise será semelhante ao do seu deuterado. Desta forma a recuperação encontrada para os deuterados poderá ser estendida aos HPAs.

**Tabela 4.1. HPAs e seus deuterados correspondentes.**

HPA	Deuterado
Naftaleno	Naftaleno d-8
Acenaftileno	Acenafteno d-10
Acenafteno	Acenafteno d-10
Fluoreno	Acenafteno d-10
Fenantreno	Fenantreno d-10
Antraceno	Fenantreno d-10
Fluoranteno	Fenantreno d-10
Pireno	Criseno d-12
Benzo[a]antraceno	Criseno d-12
Criseno	Criseno d-12
Benzo[b]fluoranteno	Perileno d-12
Benzo[k]fluoranteno	Perileno d-12
Benzo[a]pireno	Perileno d-12
Dibenzo[a,h]antraceno	Perileno d-12
Benzo[g,h,i]perileno	Perileno d-12
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Perileno d-12

Os materiais utilizados na coluna para o *clean-up* do analito foram sílica gel, lã de vidro, cobre em pó e o sulfato de sódio. A sílica utilizada apresenta granulometria entre 70 e 200 mesh. Tanto a sílica quanto o sulfato de sódio anidro foram ativados a 200°C por 22 horas. A lã de vidro foi limpa com diclorometano e hexano para retirar qualquer impureza impregnada. Já o cobre em pó foi ativado com ácido clorídrico 0,1M, lavado com acetona e armazenado em hexano. A menos do cobre em pó, todo o material foi acondicionado em um dessecador, após a ativação, para evitar contato com a umidade.

#### 4.1.1 Preparo dos padrões e *surrogates*

As ampolas de padrões HPAs em estoque da marca Accustandard com 1 mL, contendo uma mistura dos 16 HPAs prioritários, segundo a USEPA, todos com concentração média de 2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , foram

diluídas com diclorometano para solução mãe de  $200 \mu\text{g}/\text{mL}$  e pesadas. A partir destas, alíquotas foram retiradas para formar novas soluções, menos concentradas, a serem utilizadas nas análises. A diluição dos padrões internos (deuterados) se deu da mesma forma, porém a solução mãe obtida era de  $400 \mu\text{g}/\text{mL}$ , pois as ampolas dos padrões deuterados da marca Accustandard possuíam uma concentração de  $4000 \mu\text{g}/\text{mL}$  na ampola.

#### 4.1.2 Preparação dos cartuchos

Os cartuchos foram preparados em duas etapas: preparação e limpeza de todo o material envolvido; montagem dos cartuchos. O preparo da resina XAD-2 e dos filtros de fibra de vidro foram feitos segundo o método TO-13A da USEPA.

A resina XAD-2 foi extraída com diclorometano em um extrator Soxhlet por dezesseis horas a aproximadamente quatro ciclos por hora. Ao fim da primeira extração, o diclorometano foi descartado e substituído por um reagente novo e a resina extraída por mais dezesseis horas, quatro ciclos por hora, aproximadamente. Então a resina foi retirada do extrator, e seca em um dessecador com uma pressão levemente abaixo da atmosférica, à temperatura ambiente e em atmosfera inerte, de nitrogênio, por cerca de 2 a 4 horas.

Os cartuchos de vidro foram todos limpos com diclorometano e hexano para remover qualquer impureza que pudesse contaminar a resina. Ao fundo do cartucho foi colocada lã de vidro, para empacotar o cartucho. Então foi adicionado 1g de resina XAD-2, outra camada de filtro e lã de vidro e mais uma camada de 1g de resina, com o intuito de otimizar em um só cartucho a amostragem do analito, como ilustra a Figura 4.1.

Cada cartucho utilizado na amostragem dos gases de combustão foi dopado com uma solução de deuterados, de forma que sua concentração final em 1 mL fosse de  $200 \mu\text{g}/\text{L}$ .



**Figura 4.1. Cartuchos confeccionados para as análises.**

## 4.2 COLETA DO ANALITO

Os gases foram coletados em uma indústria oleira, fabricante de telhas coloniais na região sul do estado de Santa Catarina. Os gases foram amostrados a partir de dois fornos industriais, recolhidos em cartuchos contendo resina adsortiva XAD-2. As amostras foram retiradas em duplicata.

### 4.2.1 Procedimento de Amostragem

No procedimento de amostragem dos gases de combustão, era necessário que o gás percolasse um cartucho contendo resina XAD-2 onde os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ficariam adsorvidos. Para tanto foi montado um aparato, o qual permitiu que o gás escoasse através do cartucho e que ficassem retidos os HPAs nele contidos, para posterior análise quantitativa e qualitativa.

Foi conectada uma mangueira a um ponto de amostragem presente na chaminé. Esta mangueira foi ligada em um manômetro e num termopar; então foram conectados dois cartuchos em série, um rotâmetro e uma bomba de vácuo. A vazão medida no rotâmetro ajudará nos cálculos do volume de gás analisado, no entanto ele é calibrado para uma pressão de 1 atm e 25°C; desta forma é necessário corrigir este volume, pois o gás analisado não se encontra exatamente nestas condições. Por isso houve a necessidade de se utilizar um manômetro e

um termopar. Foram utilizados mais de um cartucho, pois garantindo que o último cartucho saia limpo é provado que, para o volume de gás analisado, todos os HPAs contidos ficaram retidos no primeiro cartucho.

A Figura 4.2 apresenta um esquema do procedimento de amostragem dos gases de combustão, e a Figura 4.3 ilustra os cartuchos utilizados na amostragem dos gases na indústria.

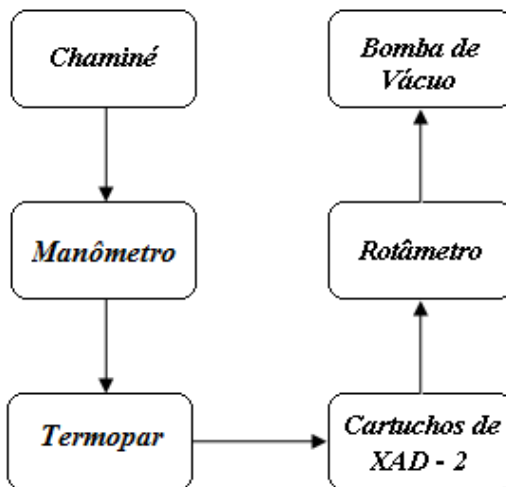


Figura 4.2. Esquema do procedimento de amostragem.



Figura 4.3. Cartuchos utilizados na coleta.

### 4.3 EXTRAÇÃO E CLEAN-UP

Após o procedimento de coleta dos gases na resina XAD-2, é necessário realizar um procedimento de extração para que todo o analito seja dessorvido da resina adsorvente. Deste modo foi realizado um procedimento de extração da resina por *ultrassom*, conforme descrito por Cavalcante *et al.* (2008).

A resina contaminada foi extraída com 40 mL de diclorometano/hexano (1:1), por 4 vezes durante de vinte minutos cada. Após as quatro etapas de *ultrassom*, cada extrato foi reconcentrado para 5 mL, utilizando um rota evaporador, a uma temperatura de 60°C inicial e 85°C final. O restante foi reconcentrado com o auxílio de uma corrente de nitrogênio, para 2 mL.

O *clean-up* do extrato tem por objetivo separar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos retidos na resina XAD-2 de outros compostos que possivelmente tenham ficado retidos na resina ou em qualquer outra parte do processo. Para esta etapa foi utilizada uma coluna de vidro de 1 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento. Então foi preparada uma suspensão do adsorvente ativado e solvente contendo 11,6 g de sílica gel e diclorometano suficiente para promover a suspensão, adicionada na coluna sobre a lã de vidro silanizada e extraída. Em seguida foram colocados aproximadamente 2 g de sulfato de sódio anidro e 5 g de cobre em pó.

Após o preparo da coluna, esta foi lavada com 40 mL de hexano. Antes que o sulfato de sódio fosse exposto ao ar, o extrato foi adicionado, seguido de mais 2 mL de hexano para lavar as paredes dos recipientes. Nesta fase os hidrocarbonetos presentes no extrato ficaram todos retidos na coluna de *clean-up*; então foram removidos primeiramente os hidrocarbonetos com menor interação com a coluna, utilizando apenas hexano, para depois poder usar uma solução de DCM e hexano e retirar os HPAs. Para tanto, foram usados primeiramente 55 mL de uma solução de hexano, sendo que seu lixiviado foi descartado. Finalmente a coluna foi percolada por 70 mL de hexano/DCM (1:1) diretamente em um frasco de reconcentração e o lixiviado reconcentrado no rota evaporador para um volume de 5 mL. O restante foi reconcentrado com purga de nitrogênio para um volume de 1 mL, ficando a amostra pronta para análise no CG/MS.

### 4.3.1 Teste de Recuperação

Objetivando mensurar as perdas durante o processo de extração e *clean-up*, foram feitos testes de recuperação destes dois processos. Para tanto, uma solução padrão de  $27 \mu\text{g}/\text{mL}$ , diluída a partir da solução mãe de  $200 \mu\text{g}/\text{mL}$ , foi analisada num cromatógrafo a gás (CG) da marca Shimadzu. Então dois cartuchos contendo 2 g de resina XAD-2 foram dopados com esta solução, extraídos e feito o *clean-up*. O extrato final foi injetado no CG e foi analisada a recuperação do padrão extraído da resina, com a do padrão injetado puro. Esta recuperação foi representada por uma relação de áreas da seguinte forma:

$$r = \frac{A_{\text{extraída}}}{A_{\text{padrão}}} \times 100 \quad 4.1$$

sendo o numerador da equação a área do padrão extraído da resina e o denominador a área do padrão injetado puro.

Para ambas as injeções, as relações entre a área do pico do padrão e do analito foram feitas, como já mencionado anteriormente e mostrado na equação 4.1. A massa de padrão em todas as amostras injetadas era a mesma; logo era de se esperar que a relação entre as áreas também a fosse. No entanto, qualquer perda de massa durante os processos de extração/*clean-up* seria representado por um aumento na relação entre área do pico do padrão e do analito.

Desta maneira houve uma boa representação das perdas de massa de HPAs durante todo o processo de extração/*clean-up*. Calculando a recuperação dos HPAs para esta etapa, é possível avaliar a qualidade do método de análise, pois a recuperação deve estar entre 70 e 120%.

A recuperação da análise feita através da amostragem foi realizada pela relação de áreas entre os *surrogates* (deuterados), através da equação 4.2, já que as concentrações dos analitos eram desconhecidas.

$$r = \frac{A_{\text{surrogateMOSTRA}}}{A_{\text{surrogateADRÃO}}} \times 100 \quad 4.2$$

onde o numerador representa a área do *surrogate* encontrada na injeção da amostra e o denominador, a área do *surrogate* encontrada na injeção das soluções padrão de calibração, correspondente a 200  $\mu\text{g} / \text{L}$ .

#### 4.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises realizadas no CG possuíam as mesmas condições de temperatura que as análises no CG/MS. Os equipamentos utilizados foram um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, modelo GC 17A com uma coluna DB-5 de 30 m diâmetro interno de 0,25 mm, uma espessura de filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . O CG/MS era da marca VARIAN, modelo Saturn 2100 T. Também foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar DB-5 de 30 m comprimento. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio em uma vazão de 1,04 mL/min. A programação de temperatura do forno foi feita da seguinte forma: entre 80 e 180°C foi imposta uma taxa de 6°C/min, então mantida a temperatura em 80°C por 2 minutos; entre 180 e 280°C, uma taxa de 5°C/min, mantida em 280°C por 5 minutos; finalmente de 280 a 300°C, foi imposta uma taxa de 6°C/min com tempo de permanência de 10 minutos, totalizando uma corrida de aproximadamente 63 minutos. O volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$  no modo *split* (1:5) para o CG e de 2  $\mu\text{L}$  no modo *splitless* para o CG/MS.

#### 4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO

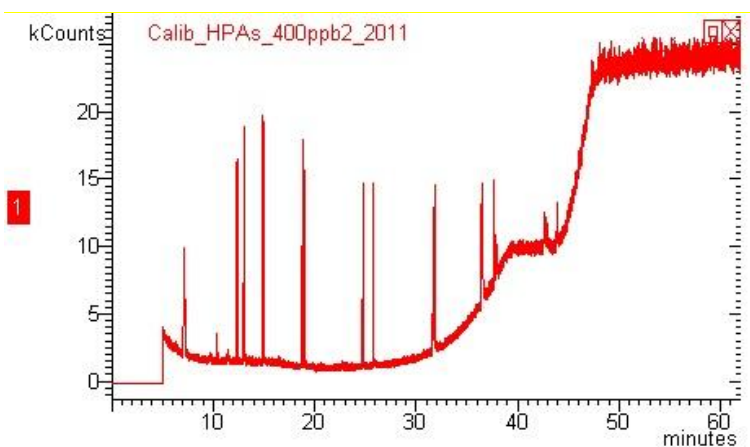
Para a quantificação dos componentes HPAs foi necessário realizar um método de calibração do equipamento. Para tanto foi identificado o limite de quantificação do CG/MS utilizando soluções padrão, chegando num valor de 75  $\mu\text{g} / \text{L}$  para este limite, enquanto que para a identificação, abaixo de 50  $\mu\text{g} / \text{L}$ , não era mais possível identificar os componentes.

A partir deste ponto, 75  $\mu\text{g} / \text{L}$ , foram injetadas soluções mais concentradas até obterem-se as curvas de calibração, cada uma contendo seis pontos. Foi obtida uma curva para cada um dos quatro compostos de interesse da análise. As injeções foram feitas em duplicatas. A Tabela 4.2 apresenta os valores das concentrações das soluções de calibração para os quatro compostos analisados e a Figura 4.4 apresenta o cromatograma referente à injeção da solução 5.

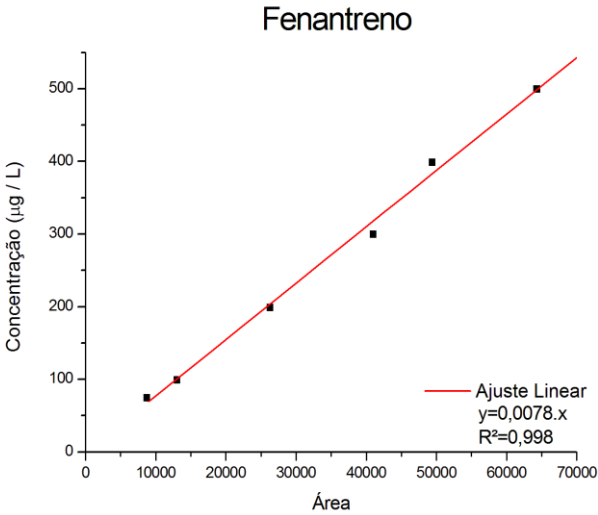


**Tabela 4.2. Concentrações da solução padrão para calibração.**

HPAs	Padrão 1 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Padrão 2 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Padrão 3 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Padrão 4 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Padrão 5 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Padrão 6 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )
Fluoreno	73,9	98,0	196,9	296,4	394,9	494,3
Fenantreno	74,7	99,1	199,0	299,6	399,1	499,6
Benzo(a)antraceno	74,8	99,2	199,3	300,0	399,7	500,3
Criseno	74,2	98,4	197,7	297,6	396,5	496,3

**Figura 4.4. Cromatograma referente à solução nº 5.**

A curva obtida para o Fenantreno é mostrada na Figura 4.5, sendo que as demais são apresentadas no Apêndice. O ajuste linear dos pontos de calibração foi bastante adequado. A partir da equação encontrada por este ajuste foi possível encontrar os novos valores de concentração para cada um dos componentes. No entanto, estes valores representam a concentração contida em 1 mL do extrato final.



**Figura 4.5. Curva de calibração do Fenantreno.**

Desta forma, sabendo que:

$$C_{extrato} = \frac{m_{analito}}{V_{extrato}} \quad 4.3$$

foi possível calcular a massa de analito e, com o volume de gás analisado corrigido, foi calculada a concentração de cada componente no gás de combustão da seguinte forma:

$$C_{gás} = \frac{m_{analito}}{V_{gás\text{ corrigido}}} \quad 4.4$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 5.1 AVALIAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Inicialmente foi avaliada a qualidade do método de extração e *clean-up* dos HPAs impregnados na resina XAD-2, tendo por objetivo validar a metodologia baseada nos métodos de análise da US-EPA e de Massone (2004). A recuperação média obtida foi de 72,2%, dentro da faixa desejada de recuperação dos compostos, indicando que o procedimento extrai e limpa a amostra com bastante eficiência. Portanto, este método pode ser utilizado para a análise de amostras reais. Não foi necessário o uso de *surrogate* nesta etapa pois a concentração injetada nos cartuchos, assim como a área referente a esta, era conhecida.

Com a metodologia validada foram efetuadas as amostragens e análises dos cartuchos. A coleta das amostras foi realizada nas chaminés de dois fornos de fabricação de telhas coloniais em uma indústria oleira, na região sul catarinense. O ponto de amostragem foi a aproximadamente 2 m acima da base das chaminés. Foram coletados 90 L de gás de combustão do forno a gás natural com uma temperatura de análise de 27°C, e 63 L do forno à lenha a uma temperatura de 36°C. Não há problemas quanto à diferença entre o volume coletado de um forno e de outro, pois de acordo com a equação 4.4, a concentração do gás foi avaliada de acordo com o volume analisado.

Os compostos analisados foram apenas o Fluoreno, Fenantreno, Benzo(a)antraceno e Criseno, devido sua carcinogenicidade e alta pressão de vapor. Para a análise dos gases provenientes da queima do gás natural, os picos encontrados no cromatograma ficaram abaixo do limite de quantificação, no entanto era possível identificá-los. Desta forma, para efeito de cálculos nas condições de contorno da simulação numérica, foi atribuído um valor médio entre 75 e 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  para estas concentrações. Esta aproximação foi baseada no fato de que como os compostos puderam ser identificados, eles estão presentes no extrato, com uma concentração acima de 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ , pois abaixo deste valor nas injeções dos padrões não era possível identificar os compostos. Para uma concentração acima de 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ , e abaixo de 75  $\mu\text{g}/\text{L}$ , era possível apenas identificar os compostos, porém não era possível quantificá-los. Portanto foi atribuído um valor de 60  $\mu\text{g}/\text{L}$  de extrato

para estes compostos e encontrada a concentração correspondente da solução no gás. A recuperação média para os *surrogates* nesta etapa foi de 84%, a recuperação da análise ficou entre os valores esperados, 70 e 120%, representando uma boa recuperação dos analitos ao longo de todo o procedimento. A Tabela 5.1 exhibe os valores das concentrações obtidas no extrato e sua correspondente no gás.

**Tabela 5.1. Concentração dos HPAs nos gases de combustão provenientes da combustão do gás natural.**

HPA	$C_{extrato}$ ( $\mu\text{g}/L$ )	$C_{gás}$ ( $\text{ng}/L$ )
Fluoreno	60	0,152
Fenantreno	60	0,152
Benzo(a)antraceno	60	0,152
Criseno	60	0,152

De acordo com o que já foi descrito, os quatro compostos avaliados foram encontrados abaixo do limite de quantificação do equipamento. Este comportamento era esperado, uma vez que o gás natural é composto, basicamente, de metano. Em uma combustão incompleta, seus produtos de queima não serão compostos muito pesados devido à natureza de sua composição, corroborando com o trabalho de Senkan e Castaldi (1996), o qual relata a presença de HPAs nos gases de combustão de gás natural, no entanto em quantidades extremamente pequenas.

Quanto à análise dos gases de combustão provenientes da lenha, o procedimento foi o mesmo descrito para o gás natural (GN), com uma recuperação de 82%, apresentando uma boa recuperação dos analitos durante o procedimento. A Tabela 5.2 apresenta os resultados de concentração obtidos para a primeira e segunda replicata obtida dos gases de queima da lenha.

**Tabela 5.2. Concentração dos HPAs nos gases de combustão provenientes da combustão da lenha.**

HPA	$C_{extrato-1}$ ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	$C_{extrato-2}$ ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	$C_{extrato,méd}$ ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )
Fluoreno	NI*	NI*	NI*
Fenantreno	204,5	28,0	116,3
Benzo(a)antraceno	1421,3	1363,75	1392,5
Criseno	3042,06	3207,96	3125,0

\* Não detectados.

O comportamento observado na Tabela 5.2, com relação às diferenças de concentrações entre a primeira e segunda replicata, pode ser explicado pelo fato de que, nos fornos a lenha, o combustível é abastecido a cada duas horas, diferentemente dos fornos à GN, onde os bicos injetores fornecem combustível de forma contínua. Quando foi realizada a primeira análise, fazia aproximadamente 45 minutos que o forno havia sido abastecido com lenha. A segunda análise foi realizada cerca de 35 minutos após a primeira, já no fim da batelada de lenha colocada. Portanto, a primeira amostra foi retirada na metade do ciclo de queima, enquanto a segunda no fim do ciclo, por isso a diferença entre as concentrações do fenantreno no início e no final da queima. Essa diferença também pode ser observada no comportamento do criseno. Enquanto a proporção de fenantreno reduziu, a do criseno aumentou; então nestas condições de queima está sendo produzida uma maior quantidade de compostos com maior peso molecular, em detrimento dos mais leves. Isto pode ser atribuído à temperatura do forno que aumentou durante o processo, e segundo Massone (2004) *apud* Simoneit (1985), a temperatura de queima influencia na produção de compostos mais pesados.

Visando os cálculos de dispersão para a obtenção da área atingida pelos HPAs, foi realizada uma média entre as duas amostragens, pois este valor representa a quantidade despejada por dia na atmosfera em uma região específica. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3. Concentração dos HPAs nos gases de combustão provenientes da combustão da lenha.**

HPA	$C_{extrato,méd} (\mu g / L)$	$C_{gás} (ng / L)$
Fluoreno	NI	NI
Fenantreno	116,3	1,27
Benzo(a)antraceno	1392,5	15,3
Criseno	3125,0	34,3

Comparando-se os resultados obtidos para os dois combustíveis observou-se que a produção de HPAs a partir da queima da lenha é superior a do GN, corroborando com os resultados de Massone (2004) *apud* Simoneit (1985) e Lopes e De Andrade (1996). Portanto, a priori, o gás natural apresenta-se como um combustível mais limpo, gerando menos prejuízos à saúde humana que a lenha.

## 5.2 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS NUMÉRICOS

### 5.2.1 Condições de Contorno

Inicialmente foram feitos diversos testes para verificar a validade das condições de contorno e do  $y^+$  em um domínio vazio, descrito no Capítulo 3. A malha foi adaptada a cada teste de forma que o  $y^+$  ficasse entre 30 e 300, resultando em uma malha com 685600 elementos. A esta, foram aplicadas as condições de contorno para o escoamento, descritas na seção 3.2 e avaliada a validade destas sobre a homogeneidade horizontal. O trabalho de Blocken *et al.* (2007b) foi utilizado como base nestes testes, variando apenas os valores da rugosidade relativa a fim de avaliar a influência deste valor nos cálculos, uma vez que este não obedece o quarto critério mencionado no Capítulo 2, onde a rugosidade relativa deve obedecer uma proporção em relação à rugosidade aerodinâmica:  $h_s = 29,6y_0$ . A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros avaliados durante a simulação e parâmetros fixados, retirados deste trabalho.

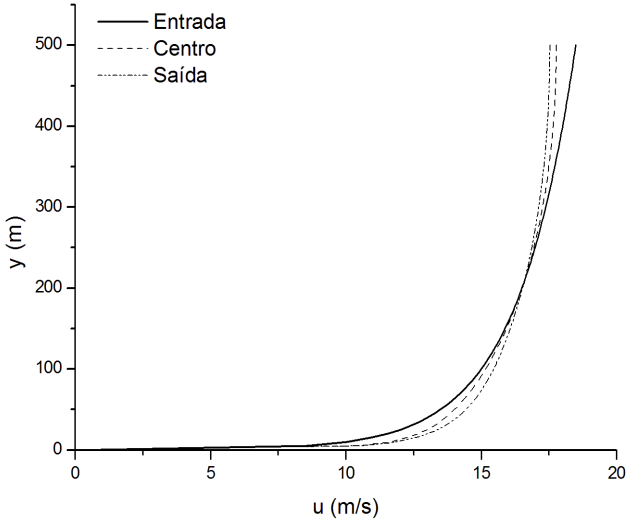
**Tabela 5.4. Parâmetros avaliados nos testes.**

Teste	$y_0$ (m)	$u^*$ (m/s)	$y_p$ (m)	$h_s$ (m)
1	0,1	0,912	0,25	0,24
2	0,1	0,912	0,5	0,49
3	0,1	0,912	1	0,99
4	0,1	0,912	0,5	0,24

As Figuras 5.1 a 5.4 apresentam os perfis de velocidade de cada um dos testes na entrada, no centro e na saída do domínio. A partir destas figuras é possível observar que para todos os testes feitos houve uma boa homogeneidade horizontal, considerando que o domínio é extremamente longo. Para melhor avaliar esta homogeneidade ao longo do domínio, foi calculado um erro, admitindo que o valor na entrada seja o valor esperado, através da seguinte equação:

$$Erro(\%) = \left( \left| \frac{u_{entrada} - u_{saída}}{u_{entrada}} \right| \right) \times 100 \quad 5.1$$

A variável  $u_{entrada}$  representa a velocidade na entrada do domínio a uma dada altura,  $u_{saída}$  é a velocidade na saída na mesma altura medida na entrada. Foi avaliado o erro entre a entrada e saída, pois como é visto nos gráficos, os maiores erros se dão entre estas duas posições. Através destes é possível fazer uma análise preliminar dos erros, observando-se que os maiores erros estão no topo e próximos à base do domínio. Estes valores de erros estão listados na Tabela 5.5.

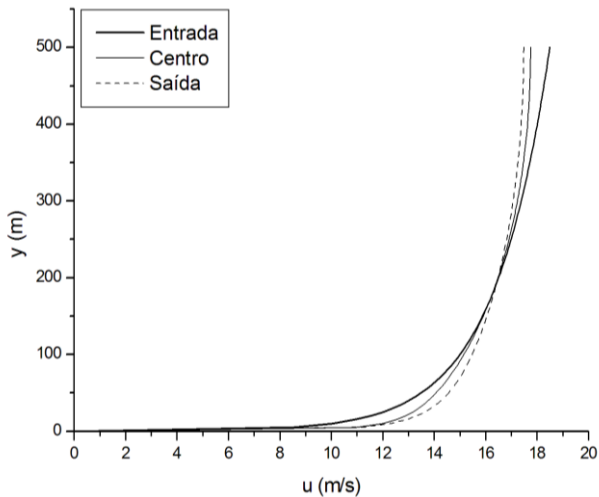
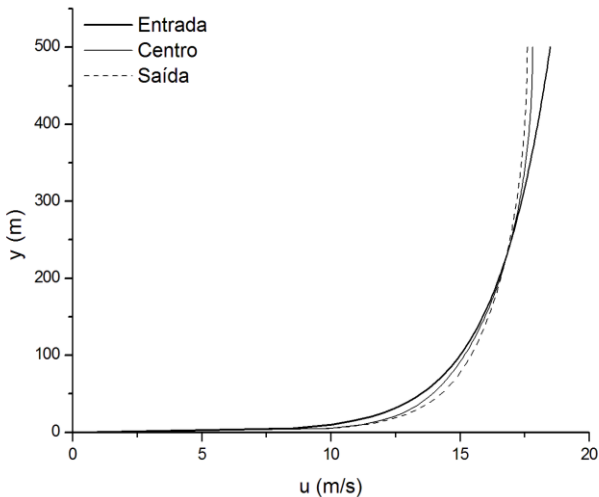


**Figura 5.1. Teste nº 2.**

**Tabela 5.5. Erros médios entre a entrada e saída.**

Teste	Erro <sub>médio</sub> (%)
1	3,8
2	3,4
3	2,8
4	3,7



**Figura 5.2. Teste nº 1.****Figura 5.3. Teste nº 3.**

De acordo com todos os dados analisados chegou-se à conclusão de que as condições de contorno aplicadas geram bons resultados para o modelo, sendo que o erro médio é menor que 10%. De acordo com Blocken *et al.* (2007b), esta pequena variação que há entre a entrada e

saída do domínio, não deixando o perfil de velocidade perfeitamente homogêneo, deve-se, entre outros motivos, às condições de parede aplicadas no solo, ou seja, ao fato de não seguir a relação entre  $y_0$  e  $h_s$ . Na entrada, é considerada uma rugosidade e ao longo do domínio a rugosidade equivalente não corresponde a esta rugosidade aerodinâmica, gerando uma adaptação do perfil de entrada ao longo do domínio, ou seja, causando esta pequena variação do perfil de velocidade.

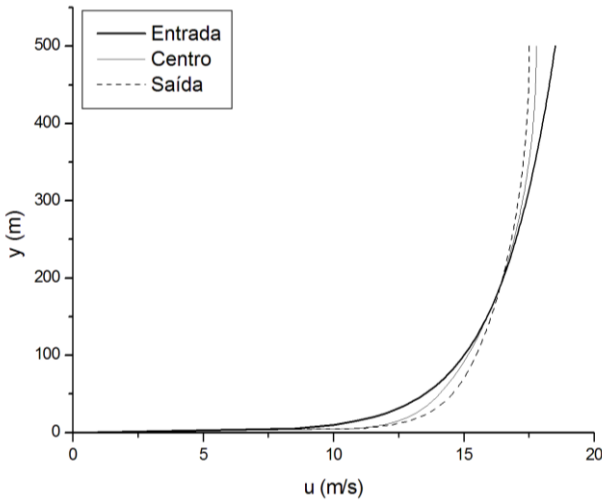


Figura 5.4. Teste nº 4.

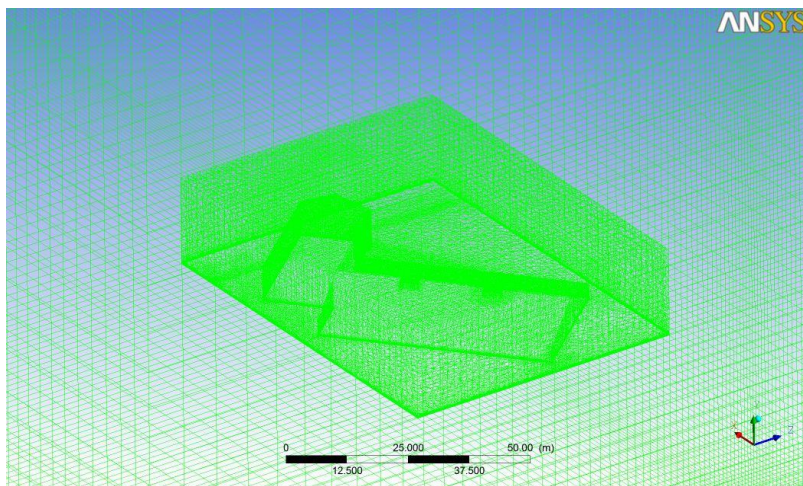
Na base do domínio a velocidade tende a aumentar ao longo do escoamento pois a rugosidade equivalente utilizada equivale a uma rugosidade aerodinâmica menor, diferente do  $y_0$  utilizado para gerar o perfil de entrada. Uma rugosidade menor diminui a influência das forças viscosas, provocando um acréscimo na velocidade nesta região.

### 5.2.2 Testes de Malha

Aqui foi avaliada a malha a ser utilizada no modelo final, sendo previamente estabelecido o tamanho do domínio, como descrito na seção 3.5. Para tanto foram utilizados os parâmetros do trabalho de Aubrun e Leitl (2004), juntamente com as condições de contorno

validadas na seção anterior. Estes parâmetros estão listados na Tabela 3.1.

No primeiro teste foi avaliada uma malha tetraédrica, no segundo uma malha mista com um domínio interno afastado das paredes do galpão a uma distância de  $1H$ , onde  $H$  é a altura do galpão, no terceiro teste foi utilizada uma malha interna no tamanho do galpão, como apresentada na Figura 5.5.

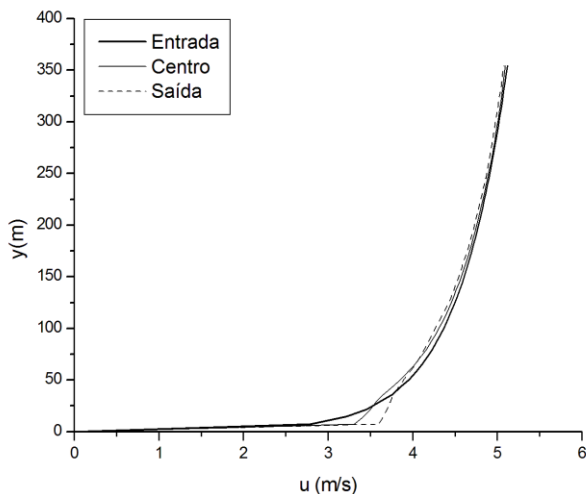


**Figura 5.5. Malha interna pequena.**

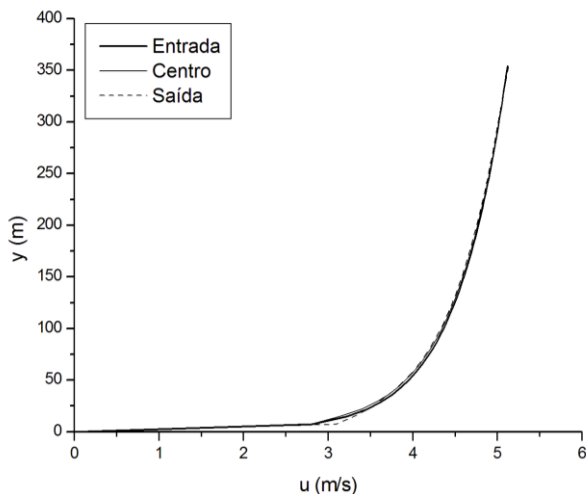
Da Figura 5.6 à Figura 5.8 são apresentados os perfis verticais de velocidade para cada um dos testes. É possível observar através destes gráficos que a malha tetraédrica é a menos adequada para este tipo de escoamento, apresentando a menor homogeneidade horizontal do perfil vertical de velocidade. As duas últimas figuras mostram os gráficos referentes às malhas mistas, sendo que através destes não é possível perceber muita discrepância. Desta forma procedeu-se da mesma forma que anteriormente, foi calculado um erro entre a entrada e saída do domínio, objetivando encontrar a malha mais adequada. Estes resultados estão listados na Tabela 5.6.

A análise dos gráficos, comparativa com os da seção anterior, mostra que aqui há uma maior homogeneidade. Contudo, neste momento está sendo avaliado um domínio com um comprimento seis vezes menor, altura de dois terços e largura de três vezes menor. Quanto menor for o domínio, menor será a distância que o perfil de velocidade

tem para se adaptar às novas condições de rugosidade. É por este motivo que na seção anterior foram avaliados os parâmetros para um domínio suficientemente grande que demonstrasse qualquer não homogeneidade ocorrida.



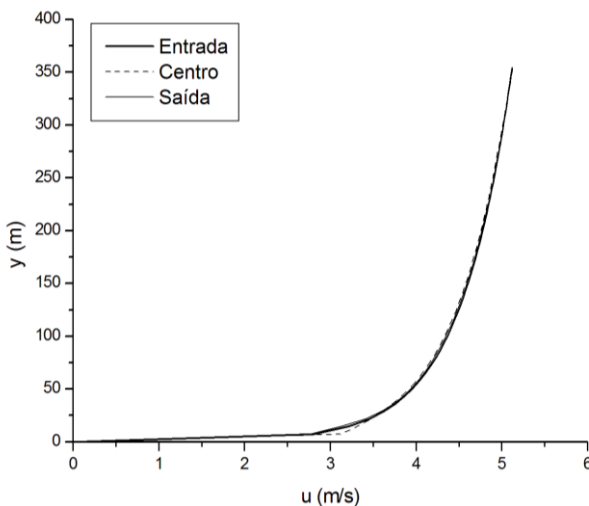
**Figura 5.6. Primeiro teste: malha tetraédrica.**



**Figura 5.7. Segundo teste: malha mista com malha tetraédrica maior.**

**Tabela 5.6. Erros associados à análise da malha.**

Teste	Erro <sub>médio</sub> (%)
Malha tetraédrica	2,19
Mista – Tetraédrica maior	0,74
Mista – Tetraédrica menor	0,74

**Figura 5.8. Terceiro teste: malha mista com malha tetraédrica pequena.**

Como é possível observar, os erros associados à malha mista são aproximadamente os mesmos. Tal resultado pode ser atribuído ao fato de que a diferença de tamanho entre as duas malhas tetraédricas internas não é muito expressiva em relação ao tamanho total do domínio, provocando alterações imperceptíveis no resultado final do problema.

Por fim, optou-se pelo uso do terceiro caso, uma malha interna menor, pois este garante uma melhor precisão de cálculo em qualquer situação devido a menor influência de uma malha tetraédrica.

### 5.2.3 Validação do Modelo

O modelo foi validado a partir do trabalho de Aubrun *et al.* (2004) e suas publicações no banco de dados da CEDVAL. Inicialmente

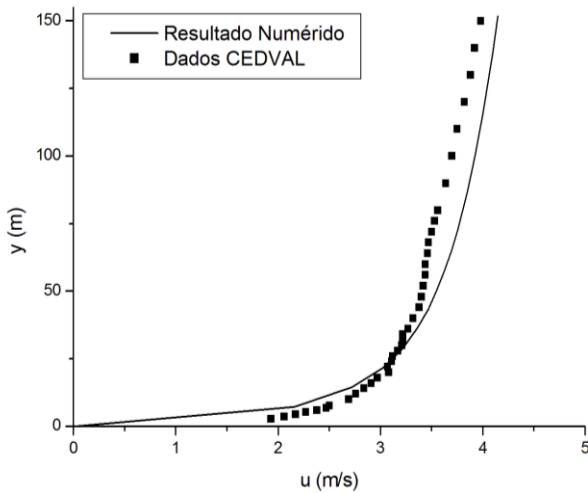
foi observado o comportamento do escoamento e então foram adicionadas a equação da conservação da espécie química para a validação do modelo completo. As condições de contorno e parâmetros aqui utilizados estão listados na Tabela 3.1 considerando a temperatura do gás deixando a chaminé de 21°C e a temperatura da atmosfera em 12°C, assim como no trabalho de Aubrun e Leitl (2004).

Para validar o escoamento, primeiramente foi avaliada a homogeneidade horizontal do perfil vertical de velocidade. Feito isto, o perfil de velocidade a 80 metros da entrada do domínio foi comparado com os dados obtidos do banco de dados da CEDVAL e então avaliado o erro entre o valor experimental e numérico, de acordo com a equação a seguir.

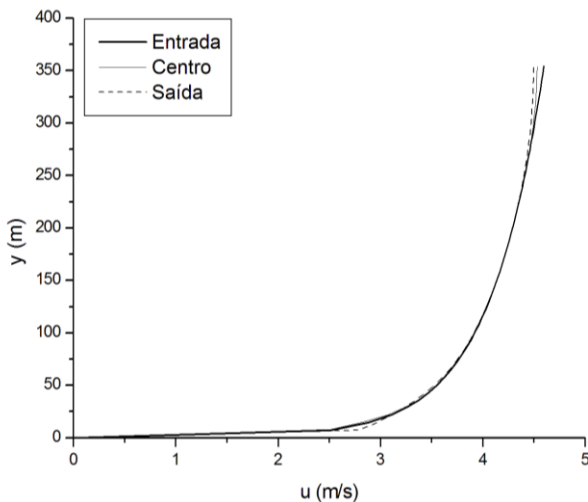
$$Erro\% = \left( \left| \frac{u_{\text{experimental}} - u_{\text{numérico}}}{u_{\text{experimental}}} \right| \right) \times 100 \quad 5.2$$

A Figura 5.9 apresenta o perfil obtido numericamente na posição de 80m da entrada do domínio, na direção do escoamento, e este mesmo perfil obtido experimentalmente. Os perfis de velocidade estão ilustrados na Figura 5.10. Como pode ser observado em ambas as figuras, o modelo, além de apresentar uma boa homogeneidade horizontal, ajustou-se bem aos dados experimentais. O erro médio obtido da análise da homogeneidade foi de 0,69% demonstrando que as condições de rugosidade estão bem ajustadas entre a entrada e base do domínio. Já a comparação entre o valor experimental e numérico gerou um erro de 5%, permitindo afirmar que o modelo utilizado para o cálculo do escoamento se ajusta com os dados experimentais, confirmando o que já era observado nos gráficos.

Este bom ajuste do perfil numérico com o experimental se deve ao correto uso das condições de contorno na base do domínio, ou seja, da rugosidade aerodinâmica e relativa aplicadas nesta região.



**Figura 5.9. Perfis de velocidade a 80 m da entrada.**



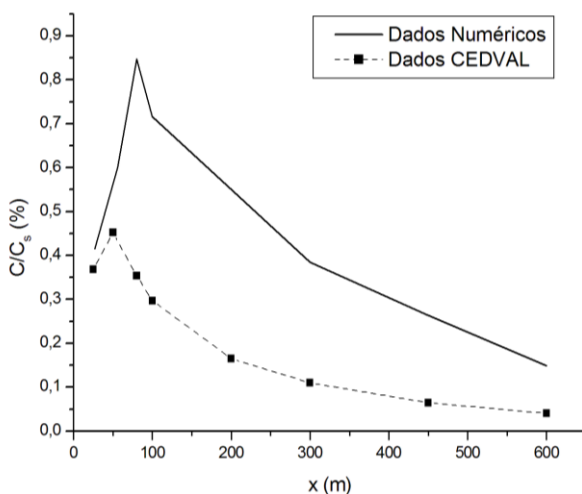
**Figura 5.10. Avaliação da homogeneidade horizontal do modelo.**

A segunda etapa da validação consistiu na avaliação das concentrações. O primeiro caso a ser avaliado foi a 1,6 m de altura, a partir do solo, a uma distância de 25 m da chaminé, na direção do vento,

até 600 m da chaminé. Os resultados apresentados por Aubrun e Leiti (2004) para esta região foram adimensionalizados em relação à concentração de saída da chaminé, e apresentados em termos percentuais. Para tanto, aqui será feito o mesmo para efeitos comparativos. A Figura 5.11 apresenta a curva obtida numericamente e os pontos experimentais. O ajuste médio entre os dados experimentais e numéricos para este caso, e nos próximos, gerou o erro mínimo de 13%, no início das curvas, e no final delas, o valor numérico superestimou os valores experimentais na ordem de 2 vezes, sendo esta a maior diferença entre os pontos experimentais e numéricos.

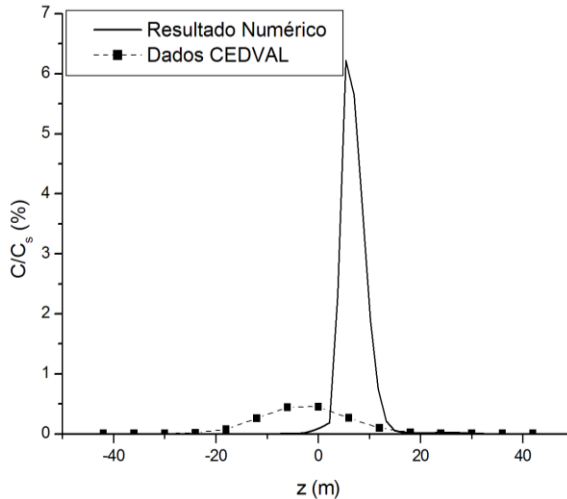
Também foram avaliados os valores nas regiões transversais ao escoamento, assim como foi feito na literatura. Esta avaliação foi feita em regiões pré-definidas, a 50 m, 300 m e 600 m da chaminé, sendo os valores obtidos comparados com os resultados experimentais obtidos do banco de dados da CEDVAL. A Figura 5.12, Figura 5.13 e Figura 5.14 ilustram os valores experimentais e numéricos obtidos neste trabalho.

Com base nestas figuras é possível afirmar que o modelo superestima as concentrações nas regiões à jusante da chaminé, na direção do escoamento, Figura 5.11, e subestima as concentração nas regiões laterais a esta, conforme ilustrado nas Figuras 5.12 a 5.14.



**Figura 5.11. Comparação entre as concentrações na direção do vento.**





**Figura 5.12.** Seção transversal ao escoamento, posicionada a 50m da fonte.

Os valores dos erros estão acima de 10%. No entanto, estes resultados corroboram com os resultados de Blocken *et al.* (2008), que encontraram os valores para os resultados numéricos dentro de um fator de 3 vezes o valor experimental. Este mesmo comportamento foi observado neste trabalho, onde na região à jusante da chaminé, na direção do escoamento os valores são superestimados, enquanto que nas regiões laterais, observa-se nas análises das seções transversais ao escoamento, os valores são sub-estimados. Segundo Blocken *et al.* (2008), este comportamento é explicado pela natureza transiente do escoamento, o qual está sendo tratado nas simulações como um escoamento em regime permanente.

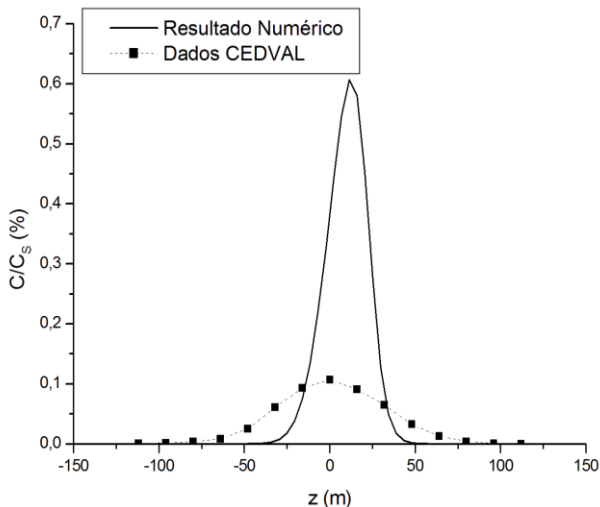


Figura 5.13. Seção transversal ao escoamento, posicionada a 300m da fonte.

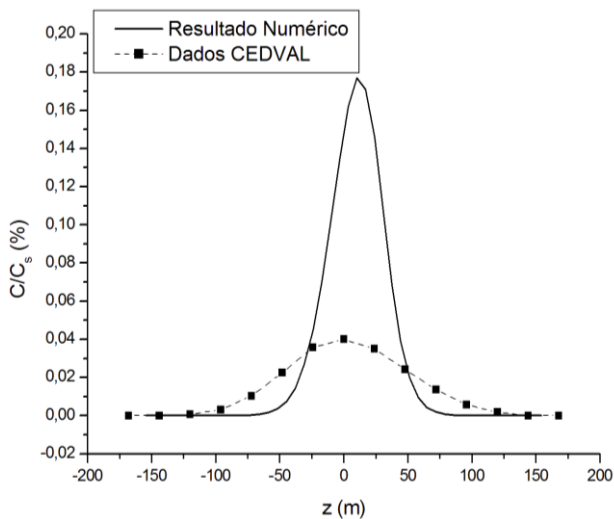
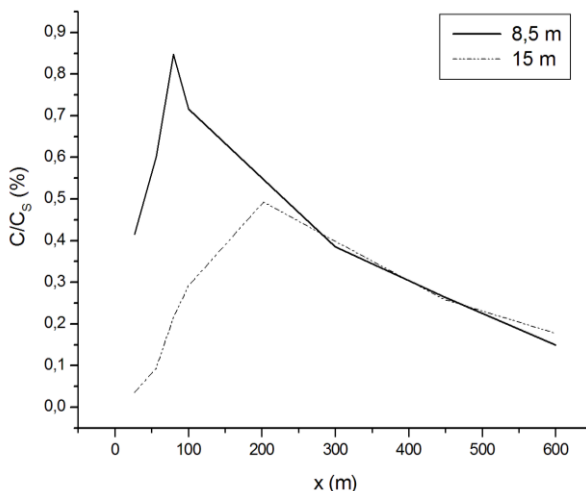


Figura 5.14. Seção transversal ao escoamento, posicionada a 600m da fonte.

Visando observar a influência da altura da chaminé na dispersão do poluente, foram simuladas duas situações, uma com a chaminé de 8,5 m de altura, como no modelo de Aubrun e Leitl (2004), e a outra de 15 m de altura.



**Figura 5.15. Comparação das concentrações para diferentes alturas da chaminé.**

A Figura 5.15 apresenta a comparação entre as concentrações das duas alturas de chaminés supracitadas, tomadas a 1,6 m de altura na direção do vento. Nota-se que até, aproximadamente, 250 m da fonte as concentrações encontradas para a chaminé mais alta são menores. Como a posição da saída da chaminé foi alterada, é esperado que a região com maiores concentrações seja deslocada para cima conforme a chaminé aumenta de altura, corroborando com os resultados encontrados. Na região após os 250 m as concentrações ficaram aproximadamente iguais devido as baixas concentrações no local associadas à distância significativa da chaminé.

Visando confirmar a conclusão descrita a partir da Figura 5.15, foi observada a posição da pluma de dispersão do gás nos dois casos e apresentadas nas figuras Figura 5.16 e Figura 5.17. Nestas, a posição do plano onde é mostrada a pluma é exatamente a mesma das concentrações obtidas para a Figura 5.15, ou seja, na região central da chaminé, cortando o domínio ao meio, na direção do vento.

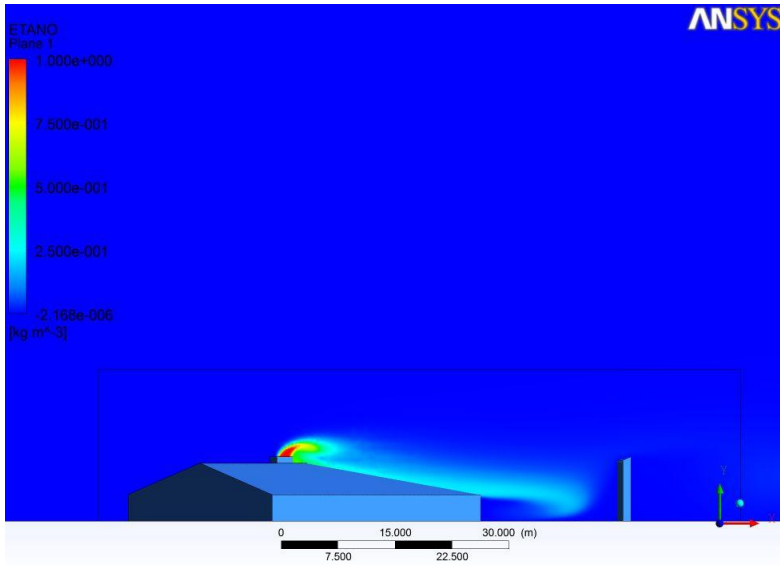


Figura 5.16. Pluma da chaminé com 8,5 m de altura.

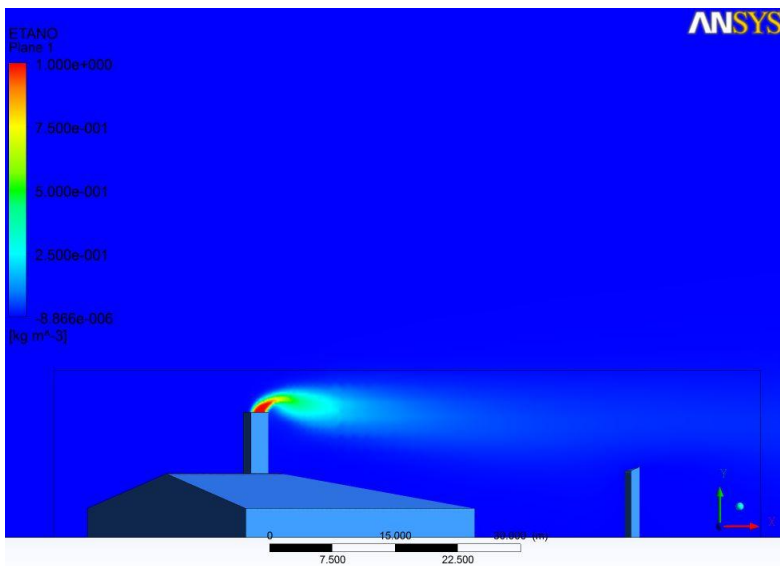


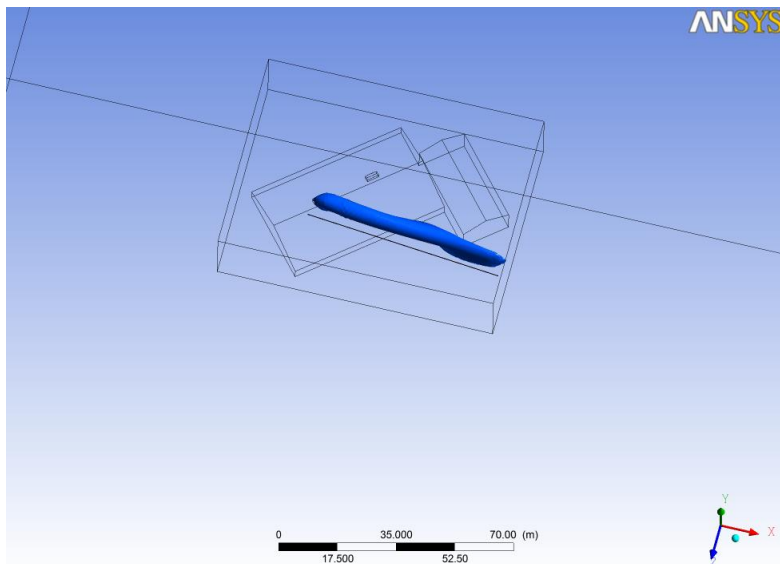
Figura 5.17. Pluma da chaminé com 15 m de altura.

A partir das figuras Figura 5.16 e Figura 5.17, fica claro que a pluma é deslocada para cima conforme a altura da chaminé aumenta. Desta forma, uma conclusão bastante importante a partir destes testes é que a altura da chaminé altera as concentrações próximas ao solo, portanto, ao aumentar a chaminé reduz-se os riscos de contaminação dos pedestres.

### 5.3 EMISSÃO DE POLUENTES À ATMOSFERA

Sabendo que a dispersão dos gases provenientes de uma chaminé é superestimada por este modelo e tendo em vista o objetivo principal do trabalho, uma análise comparativa dos efeitos da queima do gás natural e lenha, será possível através desta simulação comparar a área de impacto proveniente da emissão de HPAs por fornos industriais, queimando lenha ou gás natural, à atmosfera. Foi considerado nesta etapa a temperatura dos gases deixando a chaminé de 110°C e a temperatura atmosférica local de 25°C.

A Figura 5.18 ilustra a área atingida pela dispersão do benzo(a)antraceno proveniente da queima do gás natural até 58 m da fonte. Esta região demonstrada na figura apresenta concentrações superiores a 0,01 *ng/L*. Para os demais compostos eliminados na queima do gás natural a concentração encontrada nesta região foi a mesma, pois suas concentrações na descarga da chaminé foram consideradas iguais.



**Figura 5.18. Pluma de benzo(a)antraceno originária da queima de gás natural até 58m da fonte.**

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado para os gases provenientes da queima da lenha. Foi avaliada a área até 58 m da chaminé, região ainda dentro dos domínios da fábrica. Para o fenantreno foram encontradas concentrações entre a concentração na saída da chaminé, descrita neste capítulo como resultado da análise dos gases da lenha, até uma concentração mínima de  $0,083 \text{ ng/L}$ , nas fronteiras desta região. Para o benzo(a)antraceno a concentração foi de  $1 \text{ ng/L}$  nas extremidades e o criseno apresentou concentração mínima nesta região de  $2,2 \text{ ng/L}$ .

De acordo com os órgãos regulamentadores, é desejável que as concentrações de HPAs no ar sejam inferiores ao limite de detecção dos equipamentos, ou seja, o ideal é que estes compostos estejam ausentes, devido à sua alta toxicidade ao ser humano. Por este motivo foi avaliada a região próxima à indústria, onde tem maior risco de contaminação humana. Como já era esperado, a região delimitada apresentou concentrações baixas para a queima do gás natural, as quais pouco representam riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

A metodologia de análise para a quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em gases de combustão aqui utilizada foi baseada em métodos já testados e validados. O teste de recuperação realizado com um cartucho dopado de uma concentração conhecida de padrão de HPAs mostrou que este método adaptado possui uma boa recuperação destes compostos, podendo ser utilizado em análises de gases contaminados por estes componentes. A recuperação obtida a partir das amostras retiradas das chaminés dos fornos reafirmou a validade da metodologia aplicada nestas análises.

A partir da análise da amostra dos gases oriundos da combustão do gás natural observou-se que a composição de aromáticos está abaixo dos limites de quantificação do equipamento, ou seja, a priori, o uso deste como combustível representa riscos irrisórios ao meio ambiente e à saúde humana.

Analisando-se as amostras retiradas do forno à lenha, observou-se a ausência do fluoreno, composto de menor peso molecular, enquanto a concentração de criseno foi a maior entre as três encontradas. Isto era de se esperar, pois a queima de combustíveis mais pesados gera produtos mais pesados. Foi observado, ao final de uma batelada de lenha, onde a concentração do fenantreno era menor, enquanto a concentração do criseno era maior. Tal comportamento pode ser justificado pelas diferenças das condições de queima nestas duas etapas, facilitando a geração de criseno em detrimento do fenantreno.

Desta forma, fica claro que o gás natural produz compostos mais leves e em uma concentração menor, enquanto a lenha, por se tratar de um combustível mais pesado, tem como produto de sua combustão poliaromáticos de maior peso molecular. Outro fator importante observado foi a influência das condições de operação dos fornos. Os fornos operando com gás natural possui uma maior estabilidade de operação, o que não gera oscilações nas concentrações de seus produtos de queima. Por outro lado, os fornos à lenha, por serem abastecidos com combustível de forma intermitente e não contínua, estão constantemente variando suas condições de combustão e, conseqüentemente, seus produtos de queima, podendo gerar compostos extremamente tóxicos à saúde do homem e ao meio ambiente.

Os dados obtidos da parte experimental foram utilizados como condições de contorno em um modelo computacional, visando mensurar a concentração de HPAs em uma determinada área, comparando os resultados obtidos para os gases oriundos da queima do gás natural e da lenha.

A partir da validação do modelo foi constatado que o fenômeno de dispersão de poluentes na CLA é um fenômeno transiente, no entanto, este foi tratado como permanente no modelo, gerando resultados superestimados na região à jusante da chaminé e resultados subestimados nas regiões laterais das seções perpendiculares do escoamento.

Visando comparar as concentrações em uma determinada área para cada um dos combustíveis utilizados, foi realizada a simulação de cada um dos casos com suas respectivas concentrações como condições de contorno. Mais uma vez ficou comprovado que o gás natural apresenta menos riscos à saúde e ao meio ambiente que a lenha. Dentro da área pré-estabelecida as concentrações de HPAs referentes às emissões da queima de gás natural foram irrisórias, enquanto que as da lenha apresentaram-se mais significativas, devendo-se tratar o efluente resultante da queima de lenha, antes da sua descarga à atmosfera, visando minimizar os danos à saúde do homem e ao meio ambiente.

Portanto, fica claro a partir deste trabalho que o uso do gás natural reduz as emissões dos quatro HPAs mais genotóxicos e carcinogênicos, dentre os mais voláteis.

Para trabalhos posteriores sugere-se a aplicação de um modelo transiente para este tipo de caso estudado, visando obter valores mais próximos dos experimentais. Sugere-se ainda a determinação da concentração de outros poluentes resultantes da queima do gás natural e da lenha, visando minimizar os riscos da utilização desses combustíveis à saúde do homem e ao meio ambiente, assim como outros ensaios visando observar a variação de concentração dos gases de combustão ao longo do tempo de uma batelada da lenha.



## 7 REFERÊNCIAS

---

ABRUNHOSA, J. D. M.. **Simulação de Escoamento Turbulento Complexo com Modelagem Clássica e de Grandes Escalas**. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica**. 3ª ed. Brasília, 2008.

ANP - **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 29**. 2009.

ANSYS. 2008. **ANSYS CFX Release 12.0 Manual**. 2008.

ARPACI, V. S.; LARSEN, P. S.. **Convection Heat Transfer**. Prantice-Hall, Inc, 1984.

AUBRUN, S. e LEITL, B.. **Unsteady characteristics of the dispersion process in the vicinity of a pig barn: Wind tunnel experiments and comparison with field data**. Atmospheric Environment. Vol. 38, p. 81 – 93, 2004.

BAKAR, W. A. W. A. e ALI, R.. **Natural gas**. In: POTOČNIK, P.. **Natural Gas**. 1º ed. Eitora: Sciyo, p. 1-38, 2010.

BIRD, B. R.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.. **Transport Phenomena**. 2ª ed. John Wiley & Sons, Inc, 2002.

BLOCKEN, B.; STATHOPOULOS, T.; SAATHOFF, P.; WANG, X.. **Numerical Evaluation of Pollutant Dispersion in the Built Environment: Comparisons Between Models and Experiments**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 96, p. 1817 – 1831, 2008.

BLOCKEN, B.; CARMELIET, J.; STATHOPOULOS, T.. **CFD Evaluation of Wind Speed Conditions in Passages Between Parallel Buildings - Effect of Wall-Function Roughness Modifications for the Atmospheric Boudary Layer Flow**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 95, p. 941 – 962, 2007a.

BLOCKEN, B.; STATHOPOULOS, T.; CARMELIET, J.. **CFD Simulation of the Atmospheric Boundary Layer: Wall Function Problems**. Atmospheric Environment. Vol. 41, p. 238 – 252, 2007b.

BOÇON, F. M.. **Modelagem Matemática do Escoamento e da Dispersão de Poluentes na Microescala Atmosférica**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

CAVALCANTE, R. M.; DE LIMA, D. M., CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B.. **Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará**. Química Nova. Vol. 31, 6, p. 1371 – 1377, 2008.

CAVALCANTE, R. M.. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

CEDVAL. **CEDVAL - Compilation of Experiment Data for Validation of Microscale Dispersion Models**. Disponível em: <[www.mi.uni-hamburg.de/cedval](http://www.mi.uni-hamburg.de/cedval)>. Acessado em setembro de 2010.

DOS SANTOS, G. M.. **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DUBOIS, J.-L.. **Selective oxidation of hydrocarbons and the global warming problem**. Catalysis Today. Vol. 99, p. 5 – 14, 2005.

ENGLAND, G. C.; MCGRATH, T. P.; GILMER, L.; SEEBOLD, J. G.; LEV-ON, M.; HUNT, T.. **Hazardous air pollutant emissions from gas-fired combustion sources: emissions and the effects of desing and fuel type**. Chemosphere. Vol. 42, p. 745 – 764, 2001.

FRANKE, J.. **Recommendations of the COST action C14 on the use of CFD in predicting pedestrian wind environment**. The Fourth International Symposium on Computational Wind Engineering. Yokohama, Japão : s.n., Julho de 2006.

FRANKE, J.; HIRSH, C.; JENSEN, A. G.; KRÜRS, H. W.; SCHATZMANN M.; WETSBURY, P. S.; MILES, S.D.; WISSE, J. A.; WRIGHT, N. G. 2004. **Recommendations on the Use of CFD in Wind Engineering**. In: VAN BEECK, J.P.A.J.. **COST Action C14, Impact of Wind and Storm on City Life Built Environment**. Proceedings of the International Conference on Urban Wind Engineering and Building Aerodynamics, 5–7 May. Von Karman Institute, Sint-Genesius-Rode, Belgium, 2004

GORLÉ, C.; VAN BEECK, J.; RAMBAUD, P.; VAN TENDELOO, G.. **CFD Modelling of Small Particle Dispersion: The Influence of the Turbulence Kinetic Energy in the Atmospheric Boundary Layer**. Atmospheric Environment. Vol. 43, p. 673 – 681, 2009.

HARGREAVES, D. M. e WRIGHT, N. G.. **On the Use of the k-e Model in Commercial CFD Software to Model The Neutral Atmospheric Boudary Layer**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 95, p. 355 – 369, 2007.

JÚNIOR, M. T.. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ar ambiente de terminal de ônibus em Londrina-Paraná**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2003.

KAWAGUTI, W. M.. **Estudo do comportamento térmico de fornos intermitentes tipo "paulistinha" utilizados na indústria de cerâmica vermelha**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

LI, C.-T.; MI, H.-H.; LEE, W.-J.; YOU, W.-C.; WANG, Y.-F.. **PAH emission from the industrial boilers**. Journal of Hazardous Materials. Vol. A69, p. 1 – 11, 1999.

LOPES, W. A. e DE ANDRADE, J. B.. **Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera**. Química Nova. Vol. 19, 5, p. 497 – 516, 1996.

MALISKA, C. R.. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2ª ed. LTC, 2004.

MASSONE, C. G.. **Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, Estação de Tratamento de Efluentes de Tratamento de Efluentes de Cabiúnas e Emissário de Ipanema, RJ.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

MATAR, S, e HATCH, L. F.. **Chemistry of Petrochemical Processes.** 2ª Ed. Houston : Gulf Publishing Company, 2000.

MCKENDRY, P.. **Energy Production From Biomass (Part 1): Overview Of Biomass.** Bioresource Technology. Vol. 83, p. 37 – 46, 2002.

MME – BEN, **Ministério de Minas e Energia – Balanço Energético Nacional de 2006.** Disponível em:

<[http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/galerias/arquivos/apresentacao/energia\\_renovavel\\_2006.pdf](http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/galerias/arquivos/apresentacao/energia_renovavel_2006.pdf)>. Acessado em maio de 2011.

MOREIRA, G. A. A.. **Modelagem Numérica da Camada Limite Atmosférica com Validação Experimental.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

NEIVA, L. S. e GAMMA, L.. **The importance of natural gas reforming.** In: POTOČNIK, Primož. **Natural Gas.** Sciyo, p.71-85, 2010.

NERI, J. T. C. F.; DA SILVA, W. P.; DOS SANTOS, Z. T. S.; DE MEDEIROS, G. G.. **Conversão de Fornos Cerâmicos para Gás Natural - A Experiência do CTGÁS no Rio Grande do Norte.** In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE. Outubro de 2000.

NETO, A. S.. In: DESCHAMPS, C. J.; BARBOSA JR, J. R.. **Transição & Turbulência.** Florianópolis, Editora UFSC, 2002.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J.. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): Uma revisão metodológica.** Química Nova. Vol. 23, 6, p. 765 – 773, 2000.

NORDELL, B.. **Thermal pollution causes global warming.** Global and Planetary Change. Vol. 38, p. 305 – 302, 2003.

PONTIGGIA, M.; DERUDI, M.; BUSINI, V.; ROTA, R.. **Hazardous Gas Dispersion: A CFD Model Accounting for Atmospheric Stability Classes.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 171, p. 739 – 747, 2009.

POSSANZINI, M.; DI PALO, V.; GIGLIUCCI, P.; SCIANÒ, M. C. T.; CECINATO, A.. **Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method.** Atmospheric Environment. Vol. 38, p. 1727 – 1734, 2004.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C.. **Pyrolysis Characteristics Of Biomass And Biomass Component.** Fuel. Vol. 75, 8, p. 987 – 998, 1996.

REZENDE, R. V. P.. **Modelagem matemática e desenvolvimento de metodologia computacional para simulação numérica do escoamento bifásico de ar e ferro-gusa em canal de corrida de alto-forno.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

RICHARDS, P. J. e HOXEY, R. P.. **Appropriate boundary conditions for computational wind engineering models using the k-e turbulence model.** Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 46 & 47, p. 145 – 153, 1993.

RIDDLE, A.; CARRUTHERS, D.; SHARPE, A.; MCHUGH, C.; STOCKER, J.. **Comparisons between FLUENT and ADMS for atmospheric dispersion modelling.** Atmospheric Environment. Vol. 38, p. 1029 – 1038, 2004.

SÁEZ, A.. **Industrial application of natural gas.** In: POTOČNIK, P.. **Natural Gas.** Sciyo, 1º ed., p.245-270, 2010.

SALOMON, K. R.. **Avaliação quantitativa do impacto ambiental das emissões gasosas e do uso da água de resfriamento em instalações de geração termelétrica.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2003.

SEINFELD, J. H.. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. New York : John Wiley & Sons, 1986.

SENKAN, S. e CASTALDI, M.. **Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Methane Combustion:Comparative New Results from Premixed Flames**. Combustion and Flame. Vol. 107, p. 141 – 150, 1996.

SIMONEIT, B. R. T.. **Application of molecular analysis to vehicular exhaust for source reconciliations**. Interational Journal of Environmental Analytical Chemistry. Vol. 22, p. 203 – 233, 1985.

SIMONEIT, B. R. T.. **Biomass Burning - A Review Of Organic Tracers For Smoke From Incomplete Combustion**. Applied Geochemistry. Vol. 17, p. 129 – 162, 2002.

SKLAVOUNOS, S.s e RIGAS, F.. **Validation of Turbulence Models in Heavy Gas Dispersion Over Obstacles**. Journal of Hazardous Materials. Vol. A 108, p. 9 – 20, 2004.

SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, S.; WILKE, B.-M.. **Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments**. Chemosphere. Vol. 48, p. 993 – 1001, 2002.

STANGROOM, P.. **CFD Modelling of Wind Flow Over Terrain**. Tese de Doutorado – The University of Nottingham, Nottingham.

TIELEMAN, H. W.. **Roughness Estimation for Wind-Load Simulation Expiriments**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 91, p. 1163 – 1173, 2003.

TOMINAGA, Y.; MOCHIDA, A.; YOSHIE, R.; KATAOKA, H.; NOZU, T.; YOSHIKAWA, M.; SHIRASAWA, T.. **AIJ guidelines for practical applications of CFD to pedestrian wind environment around buildins**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 96, p. 1749 – 1761, 2008.

US-EPA. **U. S. Environmental Protection Agency**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acessado em maio de 2010.

US-EPA, U. S. Environmental Protection Agency. **Método 3630C**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3630c.pdf>>. Acessado em setembro de 2010.

US-EPA, U.S. Environmental Protection Agency. **Compendium method TO 13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/Mass Spectrometry (CG/MS)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>>. Acessado em setembro de 2010.

YANG, W.; QUAN, Y.; JIN, X.; TAMURA, Y.; GU, M.. **Influences of equilibrium atmosphere boudary layer and turbulence parameter on wind loads of low-rise buildings**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 96, p. 2080 – 2092, 2008.

YANG, Y.; GU, M.; CHEN, S.; JIN, X.. **New Inflow Boundary Conditions for Modelling the Neutral Equilibrium Atmospheric Boundary Layer in Computational Wind Engineering**. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. Vol. 97, p. 88 – 95, 2009.

ZOU, L. Y.; ZHANG, W. e ATKISTON, S.. **The Characterisation Of The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions From Burning Of Different Firewood Species In Australia**. Environmental Pollution. Vol. 124, p. 283 – 289, 2003.





CURVAS DE CALIBRAÇÃO

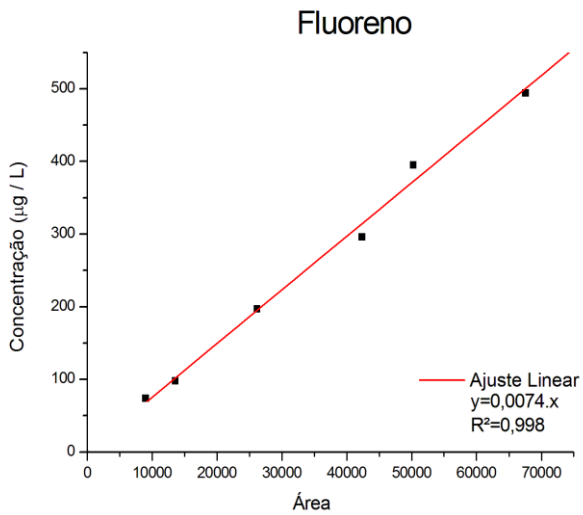


Figura A.7.1. Curva de calibração do Fluoreno.

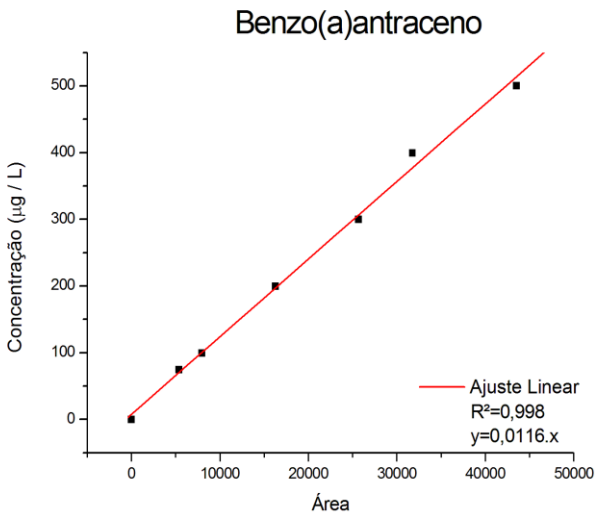


Figura A.7.2. Curva de calibração do Benzo(a)antraceno.

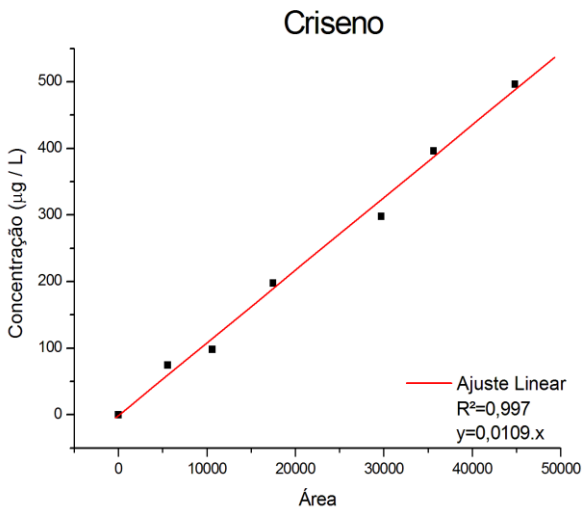


Figura A.7.3. Curva de calibração do Criseno.