

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 42

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS
ASSOCIADAS À DISPERSÃO ATMOSFÉRICA
DOS GASES DA UNIDADE SNOX®**

Rony Glauco de Melo

Orientador: Prof. Sérgio Lucena

Co-orientador: Dr. João Rui Barbosa de Alencar

RONY GLAUCO DE MELO

**ANÁLISE E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS ASSOCIADAS À
DISPERSÃO ATMOSFÉRICA DOS GASES DA UNIDADE SNOX®**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Sérgio Lucena

Co-orientador: Dr. João Rui Barbosa de Alencar.

Recife, 2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

M593a Melo, Rony Glauco de.

Análise e propagação de incertezas associadas à dispersão atmosférica dos gases da unidade snox®/ Rony Glauco de Melo - Recife: O Autor, 2015.
161folhas. Il.; Abr.; Sigl.; Simb. e Tab.

Orientador: Profº. Drº Sérgio Lucena.

Coorientador: Profº. Drº. João Rui Barbosa de Alencar.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Processo SNOX®. 3. SLAB. 4. Latin hypercube.
5. Quantificação de incertezas. 6. Decomposição de variâncias. I. Lucena, Sérgio. (Orientador). II. Alencar, João Rui Barbosa de. III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2015 - 152

RONY GLAUCO DE MELO

**ANÁLISE E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS ASSOCIADAS À
DISPERSÃO ATMOSFÉRICA DOS GASES DA UNIDADE SNOX®**

Linha de Pesquisa: Modelagem e Simulação de Processos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 18 de Setembro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Professor Dr. Sérgio Lucena - DEQ/UFPE

Professor Dr. Jornandes Dias – POLI/UPE

Professor Dr. Mohand Benachour - DEQ/UFPE

Professora Drª. Sandra Maria Sarmento- DEQ/UFPE

Professora Drª. Eliane Bezerrade Moraes Medeiros/DEQ-UFPE

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, e não poderia ser diferente – Jamais!, agradeço a Mainha. Ela nunca achou que pós-graduação fosse um trabalho, e até hoje pensa que quando estou em casa, preparando aulas, não estou trabalhando. Contudo, nunca perdeu a fé em mim e nas minhas escolhas. Esse apoio foi e aindaé a minha segunda espinha dorsal.

Agradeço também a prof. Sérgio Lucena, que desde 2007 acolheu-me no LACO, sendo o meu orientador de TCC, Mestrado e Doutorado, bem como conselheiro para outras generalidades profissionais. Claro, em troca, ficou a minha Alma aprisionada ao LACO.

Agradeço aqueles professores do DEQ – UFPE que contribuiram diretamente para minha formação profissional, de uma forma ou de outra, servindo-me de inspiração.

Sei que eles nunca vão ler, mas na reta final “Touch of Evil” (versão Tim Owens), e “Perfect Stranger” foram minhas pílulas tarja preta, meu Gardenal, Diazepam, Rivotril...Sempre consumidas no maior volume possível. Então: obrigado aos compositores dessas músicas.

Aos amigos quer sejam os “anti-sociais”, quer sejam os “Desunidos do DEQ”, ou aqueles que fiz na APAC e que estiveram ao meu lado nos momentos bons e principalmente nos piores momentos dos anos que constituiram este trabalho. Não quero ter um milhão de amigos, como queria o o Roberto Carlos, os que eu tenho já me bastam, pois são...AMIGOS!

É UFPE...Em 13 anos possibilitaste: pesadelos, amores, choros, noites sem dormir, métodos matemáticos, viagens, 3 diplomas e 3 empregos. Obrigado e Tchau.

RESUMO

O aprimoramento de tecnologias que possam tornar o processo produtivo mais amigável a sociedade e ao meio ambiente é uma busca constante das grandes indústrias, seja por questões mercadológicas, seja por obrigações legais. A indústria do refino de petróleo, pela própria natureza composicional de sua matéria prima principal, produz efluentes com os mais diferentes riscos, os quais necessitam ser eliminados ou reduzidos a níveis aceitáveis. Inserido dentro deste contexto surge à unidade de abatimentos de emissões atmosféricas SNOX®, cujos objetivos visam o tratamento de efluentes e produção de H₂SO₄ agregando assim valor comercial ao processo, contudo esses mesmos efluentes conferem a possibilidade de sofrer diversos processos corrosivos e que pode acarretar vazamentos de seus gases, os quais são, em sua maioria, nocivos. O presente trabalho teve como objetivos a elaboração de uma simulação em modo estacionário, do processo SNOX® utilizando o software Hysys® a fim de calcular as concentrações dos diversos gases circulantes, e avaliar, de forma probabilística, a dispersão atmosférica (através do modelo SLAB) desses gases devido à presença de incertezas em diversas variáveis. Para a avaliação probabilística foi utilizada técnicas de Quasi-Monte Carlo (*Latin Hypercube*) para: definição das incertezas relevantes e hierarquização destas através de análise de sensibilidade por decomposição de variâncias; cálculo do tamanho ideal das amostras que representarão as incertezas, considerando um intervalo de confiança de 90%; e exibição dos resultados na forma de famílias de curvas de distribuição de probabilidade para obtenção probabilidades de certos efeitos adversos referentes aos gases presentes no processo SNOX®. Os resultados mostraram que, considerando as condições operacionais da unidade e o tipo de consequência abordado (intoxicação por gases): coeficiente de descarga, vazão de descarga, velocidade(intensidade) dos ventos e diâmetro do orifício são as variáveis que possuem relevância e as incertezas associadas a esses resultados se propagam até as concentrações finais obtidas pelo modelo SLAB, fazendo com que sua melhor representação seja na forma de curvas de distribuição de probabilidades cumulativas.

Palavras-Chave: processo SNOX®; SLAB; Latin Hypercube; Quantificação de Incertezas; Decomposição de Variâncias.

ABSTRACT

The improvement of technologies which can implement greater eco-social-friendly production processes are a goal for the major industries, either by marketing issues or legal restrictions. The oil industry, by its compositional nature of its feedstock, produces effluents with several hazards which must be eliminated or reduced to acceptable levels. In this context, the SNOX® unit rises as answer to the reduction of the atmospheric emissions, aiming the effluent treatment and H₂SO₄production, which increases the commercial value to the process, notwithstanding the fact of these emissions enable corrosive process that may lead to leakage of gases, which are usually harmful. The current work has as main objectives the development of a simulation at stationary-state of the SNOX® process by using the HYSYS® software in order calculate the concentration of released gases and probabilistically evaluate the atmospheric dispersion of these gases employing SLAB method. The Quasi-Monte Carlo (Latin Hypercube) was used for probabilistic estimation for: defining the relevant uncertainties as well its hierarchization through sensibility analysis by variance decomposition; calculation of the ideal size for the samples which will represent the uncertainty with a reliability of 90%; and finally for displaying the results as groups of probability distribution curves to obtain the probability of some adverse effects associated with the gases at the process. The results evidenced that considering the operational conditions and the studied kind of consequences (gas intoxication): discharge coefficient, discharge flow rate, wind velocity (intensity of the wind) and the diameter of the orifice were the variables of relevance and the associated uncertainties of the results propagate to the final concentrations obtained by the SLAB model. Hence the results must be suitably represented by cumulative probability distribution curves.

Keywords: SNOX® Process; SLAB; Latin Hypercube; Quantifying Uncertainties; Variance Decomposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma Simplificado da Unidade SNOX® (ALENCAR; MARQUES, 2013).....	25
Figura 2. Classificação e tratamento de incertezas (ARUNRAJ, MAITI e MANDAL, 2013)	33
Figura 3. Representação simplificada do tratamento de incertezas.....	38
Figura 4. Representação gráfica do <i>Latin Hypercube</i> (JORGENSEN e WYSS, 1998).....	39
Figura 5. Adaptação da Unidade SNOX® ao simulador Hysys®	52
Figura 6. Distribuição Final para os diâmetros dos orifícios.....	61
Figura 7. Modelo de dispersão Gaussiano (LAGAZI; MÉSZÁROS; GELYBÓ, 2013).....	62
Figura 8. Curva normal do Tempo de Vazamento.....	70
Figura 9. Nº de Richardson <i>versus</i> Velocidade do Vento (SO ₂ – Corrente 6)..	82
Figura 10. Nº de Richardson <i>versus</i> Diâmetro do orifício (SO ₂ - Corrente 6)...	82
Figura 11. Nº de Richardson <i>versus</i> Coeficiente de Descarga (SO ₂ – Corrente 6).....	83
Figura 12. Análise de sensibilidade para o SO ₂ – corrente 4, a 100 m do vazamento.....	88
Figura 13. Análise de sensibilidade para o SO ₂ – corrente 4, a 500 m do vazamento.....	89
Figura 14. Análise de sensibilidade para o SO ₂ –corrente 4, a 1600 m do vazamento.....	89
Figura 15. Análise de sensibilidade (S_{Ti}) para o SO ₂ em todas as correntes, a 100 m do vazamento.....	91
Figura 16. Análise de sensibilidade (S_{Ti}) para o SO ₂ em todas as correntes, a 500 m do vazamento.....	91

Figura 17. Análise de sensibilidade (S_{Ti}) para o SO ₂ em todas as correntes, a 100 m do vazamento.....	92
Figura 18. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 6	94
Figura 19. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 6	95
Figura 20. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 6	95
Figura 21. Análise de sensibilidade para o H ₂ S – corrente 2, a 100 m do vazamento.....	96
Figura 22. Análise de sensibilidade para o H ₂ S – corrente 2, a 500 m do vazamento.....	97
Figura 23. Análise de sensibilidade para o H ₂ S corrente - 2, a 1600 m do vazamento.....	97
Figura 24. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 100 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao valor AEGL-1.....	101
Figura 25. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 100 m do vazamento da corrente 2e comparadas ao valor AEGL-1.....	101
Figura 26. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 100 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.....	102
Figura 27. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 100 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.....	102
Figura 28. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL - 1.....	103
Figura 29. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL – 1.....	103
Figura 30- Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.....	104
Figura 31. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.....	104

Figura 32. Comparativo entre o Nº de Simulações para ambos os casos.....	105
Figura 33. Análise de sensibilidade para o SO ₃ – Corrente 9, a 100 m do vazamento.....	106
Figura 34. Análise de sensibilidade para o SO ₃ – Corrente 9, a 500 m do vazamento.....	107
Figura 35. Análise de sensibilidade para o SO ₃ – Corrente 9, a 1600 m do vazamento.....	107
Figura 36. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO ₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL-1.	109
Figura 37. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO ₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL - 2.	110
Figura 38. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO ₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL-1.	110
Figura 39. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO ₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL - 2.	111
Figura 40. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO ₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL- 1.	111
Figura 41. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO ₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL- 2.	112
Figura 42: Análise de sensibilidade para o NH ₃ na Corrente 2 – 100 m.	112
Figura 43. Análise de sensibilidade para o NH ₃ na Corrente 2 -500 m.	113
Figura 44. Análise de sensibilidade para o NH ₃ na Corrente 2 – 1600 m.	113
Figura 45. Análise de sensibilidade para o NH ₃ na Corrente NH ₃ – 100 m....	114
Figura 46. Análise de sensibilidade para o NH ₃ na Corrente NH ₃ – 500 m....	115
Figura 47. Análise de sensibilidade para o NH ₃ na Corrente NH ₃ – 1600 m..	115
Figura 48. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NH ₃ oriundo da corrente 2.	118
Figura 49. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NH ₃ oriundo da corrente 2.	119

Figura 50. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NH ₃ oriundo da corrente 2	119
Figura 51. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NH ₃ oriundo da corrente NH ₃	120
Figura 52. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NH ₃ oriundo da corrente NH ₃	121
Figura 53. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NH ₃ oriundo da corrente NH ₃	121
Figura 54. Análise de sensibilidade para o NO ₂ na Corrente 4 – 100 m.	122
Figura 55. Análise de sensibilidade para o NO ₂ na Corrente 4 – 500 m.	123
Figura 56. Análise de sensibilidade para o NO ₂ na Corrente 4 – 1600 m.	123
Figura 57. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO ₂ oriundo da corrente 4.	125
Figura 58. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO ₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 2.	125
Figura 59. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO ₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 1.	126
Figura 60. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO ₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 2.	126
Figura 61. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO ₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 1.	127
Figura 62. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO ₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 2.	127
Figura 63. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 4.	144
Figura 64. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 4.	144
Figura 65. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 4.	145

Figura 66. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 8	145
Figura 67. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 8	146
Figura 68. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO ₂ oriundo da corrente 8	146
Figura 69. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 1.....	147
Figura 70. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 2.....	147
Figura 71. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 1.....	148
Figura 72. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 2.....	148
Figura 73. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 1.....	149
Figura 74. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 2.....	149
Figura 75. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 1.....	150
Figura 76. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 2.	150
Figura 77. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 1.	151
Figura 78. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 2.....	151
Figura 79. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 1.....	152
Figura 80. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H ₂ S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 2.....	152

- Figura 81. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1..... 153
- Figura 82. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2..... 153
- Figura 83. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1..... 154
- Figura 84. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1 e 2. 154
- Figura 85. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1 e 2. 155
- Figura 86. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1. 156
- Figura 87. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2. 156
- Figura 88. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1. 157
- Figura 89. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2. 157
- Figura 90. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1. 158
- Figura 91. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2. 158
- Figura 92. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 1. 159
- Figura 93. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 2. 159
- Figura 94. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 1. 160
- Figura 95. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 2. 160

Figura 96. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 1..... 161

Figura 97. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 2..... 161

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Níveis de exposição aguda de 10 minutos para os principais componentes em ppm (US EPA, 2015)	50
Tabela 2. Vazões das correntes de Alimentação da SNOX®, em Nm ³ /h.....	53
Tabela 3. Valores de Pop e Top para as principais correntes do processo SNOX®	54
Tabela 4. Dados sobre as classificações dos orifícios para tubulações (API, 2008).....	59
Tabela 5. Variáveis que estão incluídas na análise de sensibilidade do modelo de dispersão.....	68
Tabela 6. Parâmetros Caracterizadores para curva Normal (<i>lhsnom</i>) das variáveis meteorológicas.....	69
Tabela 7. Reações ocorridas nos combustores (fornos) segundo o modelo de Gibbs. ‘continua’	77
Tabela 8 – Reações ocorridas no reator catalítico segundo o modelo de Reator de Gibbs.....	79
Tabela 9. Menor concentração em ppm para cada componente.	79
Tabela 10. Casos a serem simulados.	80
Tabela 11. Percentagem de casos simulados que atendem ao critério do número de Richardson.	81
Tabela 12. Valores para o S _{Ti} em todos os casos envolvendo SO ₂	84
Tabela 13. Valores para o S _{Ti} em todos os casos envolvendo H ₂ S.	85
Tabela 14. Valores para o S _{Ti} em todos os casos envolvendo SO ₃	85
Tabela 15. Valores para o S _{Ti} em todos os casos envolvendo NO ₂	85
Tabela 16. Valores para o S _{Ti} em todos os casos envolvendo NH ₃	86
Tabela 17. Tamanho da amostra referente ao SO ₂ para cada variável.	93

Tabela 18. Tamanho da amostra referente ao H ₂ S para cada variável. “Continua”.....	98
Tabela 19. Intervalos de confiança para o dimensionamento das amostras de cada variável para os casos 1 e 2. ‘Continua’	99
Tabela 20. Tamanho da amostra referente ao SO ₃ para todas as variáveis..	108
Tabela 21. Tamanho da amostra referente ao NH ₃ para todas as variáveis..	117
Tabela 22. Tamanho da amostra referente ao NO ₂ para todas as variáveis..	124
Tabela 23. Composições em ppm para todas as correntes.	136
Tabela 24. Análise de Sensibilidade para SO ₂ na corrente 4.....	137
Tabela 25. Análise de Sensibilidade para SO ₂ na corrente 6.....	137
Tabela 26. Análise de Sensibilidade para SO ₂ na corrente 7.....	138
Tabela 27. Análise de Sensibilidade para SO ₂ na corrente 8.....	138
Tabela 28. Análise de Sensibilidade para H ₂ S na corrente 1.....	139
Tabela 29. Análise de Sensibilidade para H ₂ S na corrente 2.....	139
Tabela 30. Análise de sensibilidade para o H ₂ S na corrente 5.....	139
Tabela 31. Análise de sensibilidade para o H ₂ S na corrente 7.....	140
Tabela 32. Análise de sensibilidade do SO ₃ na corrente 9.....	141
Tabela 33. Análise de sensibilidade do NH ₃ na corrente 2.....	141
Tabela 34. Análise de sensibilidade do NH ₃ na corrente NH ₃	141
Tabela 35. Análise de sensibilidade do NO ₂ na corrente 4.	142
Tabela 36. Análise de sensibilidade do NO ₂ na corrente 7.	142
Tabela 37. Análise de sensibilidade do NO ₂ na corrente 8.	143

LISTA DE VARIÁVEIS

A	Área do orifício	m^2
B	Meia largura da nuvem	m
B_x	Meia largura da nuvem em função do tempo	m
b	Parâmetro relacionado à largura e forma da nuvem	--
b_x	Parâmetro relacionado à largura e forma da nuvem em função do tempo	--
C	Concentração	g/m^3 ou (ppm)
C_d	Coeficiente de descarga	---
D_o	Diâmetro do orifício,	m
E	Esperança estatística	---
e	Erro tolerável	---
f	Frequência de ocorrência de um orifício	---
g	aceleração da gravidade	m/s^2
g_c	Fator de conversão da lei de Newton	$\text{kg m N}^{-1}\text{s}^{-2}$
H	Distância topo pluma ao solo	m
M	Massa molar	g/mol
n	Tamanho médio para cada amostra	
P	Pressão externa	kPa
P_{op}	Pressão operacional	
Q	Vazão	kg/s
R	Constante universal dos gases	$\text{m}^3 \text{ Pa K mol}^{-1}$
Rh	Umidade Relativa	%
Ri_0	Número de Richardson	---
S_i	Efeito total da i-ésima variável sobre o resultado da	---

	função problema Y	
S_{Ti}	efeito da i-ésima variável sobre o resultado da função problema Y	--
T	Temperatura	K
T_{amb}	Temperatura ambiente	K
t_{av}	Tempo de amostragem	s
t_d	Tempo de descarga (ou de vazamento)	s
T_{op}	Temperatura de operação	K
u	Velocidade do vento	m/s
u^*	Velocidade friccional	m/s
u_x	Velocidade de deslocamento da nuvem na direção do vento	m/s
V	Variância	--
V_0	Fluxo volumétrico inicial	m^3/s
V_{i0}	Volume liberado instantaneamente	m^3
w	Fração mássica	
x,y,z	Distância nas respectivas coordenadas cartesianas,	m
X_i	i-ésima variável dentro do conjunto X de variáveis aleatórias	
Y	Função problema	
Z_c	Meia altura da nuvem de gás	m

Símbolos Gregos

β_y	Parâmetro relacionado distribuição de concentração na direção y	m
β_x	Parâmetro relacionado distribuição de concentração na direção	

y em função do tempo

γ Razão entre as capacidades caloríficas

α_z Nível de confiança desejável --

μ Média populacional -

ρ_{AR} Densidade do ar kg/m³

ρ_{gas} Densidade do gás kg/m³

σ Desvio padrão populacional ou Parâmetro relacionado
distribuição de concentração na direção z

SUBSCRITOS

A Condições ambientais

S Condições na fonte de vazamento

LISTA DE ABREVIATURAS

AEGL	Nível de Exposição Aguda (Acute Exposure Guideline Levels)
APAC	Agência Pernambucana de Águas e Clima
AQR	Análise quantitative de Risco;
BLEVE	Explosão do Vapor de um líquido em Ebulação (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion);
CCPS	Centro para Segurança de Processos Químicos
DEGADIS	Modelo para Dispersão de gases Densos (Dense Gas Dispersion Model)
U.S EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
NOAA	Agência de Estudos atmosféricos e Oceânicos dos Estados Unidos (National Oceanic and Atmospheric Administration)
SCR	Redução Catalítica Seletiva (Selective catalytic Reduction)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	revisão bibliográfica	24
2.1	A UNIDADE SNOX®	24
2.2	TOXIDADE DA UNIDADE	27
2.2.1	Dióxido de Enxofre (SO ₂).....	27
2.2.2	Trióxido de Enxofre (SO ₃).....	28
2.2.3	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S).....	28
2.2.4	Monóxido de Nitrogênio (NO)	28
2.2.5	Dióxido de Nitrogênio– NO ₂	28
2.2.6	Amônia (NH ₃).....	29
2.3	ANÁLISE DE INCERTEZA.....	29
2.3.1	Modelagem Probabilística de Incertezas usando os Métodos de Monte Carlo.....	37
2.4	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	41
2.4.1	Decomposição de variâncias	43
2.5	ANÁLISE DE CONSEQUÊNCIAS: MODELOS DE DISPERSÃO ATOMOSFÉRICA	46
3	METODOLOGIA	48
3.1	SIMULAÇÃO DO PROCESSO SNOX®	49
3.2	QUANTIFICAÇÃO DO PROBLEMA: VAZAMENTO E DISPERSÃO ATOMOSFÉRICA	54
3.2.1	Modelos de descarga	55
3.2.2	Modelos de Dispersão	61
3.2.3	Quantificação das incertezas	67
3.3	SIMULAÇÃO DOS MODELOS	71
3.3.1	Número de Richardson.....	71

3.3.2	Análise de sensibilidade	72
3.3.3	Dimensionamento das Amostras	73
3.3.4	Curvas de distribuição de probabilidades para as concentrações	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	SIMULAÇÃO DO PROCESSO SNOX®	77
4.2	SIMULAÇÃO DOS MODELOS	80
4.3	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	83
4.3.1	Modelo de descarga	84
4.3.2	Modelo de dispersão	87
5	CONCLUSÃO	128
6	RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS	130
7	REFERÊNCIAS.....	131
	Apêndice A - COMPOSIÇÕES OBTIDAS NAS SIMULAÇÕES DA UNIDADE SNOX®	136
	Apêndice B - TABELAS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	137
	Apêndice C - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES	144

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as empresas têm procurado obter uma avaliação detalhada de suas tecnologias estudando as possíveis causas de falhas e suas consequências nos campos ambientais e sociais devido à necessidade de aprimoramento do seu processo produtivo concomitantemente com legislações ambientais mais restritivas.

Do ponto de vista ambiental, as refinarias são grandes geradoras de poluição. Elas consomem grandes quantidades de água, de energia, produzem grandes quantidades de efluentes líquidos, liberam diversos gases potencialmente nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. As emissões atmosféricas em uma refinaria estão normalmente associadas às emissões resultantes da queima de combustíveis para produção de vapor, emissões específicas associadas à tecnologia empregada em um determinado processo, emissões resultantes de queima incompleta dos efluentes direcionados a tocha, e emissões fugitivas (MARIANO, 2001). Por restrições ambientais esses efluentes devem ser destinados corretamente.

É neste contexto que surge o processo SNOX® dentro da Refinaria Abreu e Lima, situada em Ipojuca, município integrante da Região Metropolitana do Recife, que é região densamente povoada.

O processo SNOX® tem a função de tratar diversos efluentes gasosos produzidos dentro de uma refinaria, em especial, os NO_x, que são convertidos a nitrogênio (N₂) e os SO_x que são convertidos a H₂SO₄ agregando valor a unidade. Apesar de ser uma unidade cuja função é o tratamento dos gases, esses mesmos gases e a temperatura de operação de alguns equipamentos conferem a unidade um potencial de sofrer diferentes tipos de corrosões (ALENCAR; MARQUES, 2013). Esses processos corrosivos podem acarretar dos gases circulantes da unidade e que são tóxicos, podendo causar impactos ambientais negativos, bem como desgastes a imagem da empresa.

Os custos de um acidente, hoje em dia, transpassam os valores dos possíveis ativos tangíveis (máquinas, instalações físicas, estoques de produtos) degradados, afetando também ativos intangíveis como o valor social da marca. Desta forma, ocasionam prejuízos financeiros impossíveis de serem calculados com prévia precisão.

Em 1984 o vazamento de metil-isocianato (MIC) de uma fábrica da *Union Carbide* Indiacausou o maior desastre químico da história, vitimando, diretamente 5.300 pessoas, na cidade de Bhopal, Índia. Cerca de 30 toneladas do MIC foram lançados a atmosfera e dispersaram-se em direção à cidade. Relata-se que, todos os sistemas de segurança, inclusive as sirenes de aviso a vizinhança falharam(CARBIDE, 2015)

Outro caso emblemático recente foi o vazamento do poço de petróleo, no golfo do México da companhia petrolífera *British Petrol*, onde o custo com a matéria prima perdida foi de aproximadamente U\$ 360.000.000,00 e o valor provisionado pela empresa para atender todas as demandas decorrentes do vazamento (recuperação de material, contenção do material vazado, recuperação do material vazado) de U\$ 32 Bilhões, a perda de valor de mercado foi de U\$ 60 bilhões, ou seja, a punição imposta pelo mercado foi o dobro de todos os custos estimados pela empresa após o vazamento (CHAMBERLIN, 2014).

Como avaliar se as diversas tecnologias presentes num processo conduz a um melhor entendimento deste, auxiliando os ajustes dos modos operacionais, bem como treinamento de equipes. Este trabalho visou preencher, de forma inicial e parcial, esta lacuna de conhecimento sobre a unidade SNOX® e a dispersão de seus gases na atmosfera, através de:

- Simulação estacionária do processo em ambiente Hysys®;
- Utilização de modelo de descarga e dispersão atmosférica - SLAB
- Utilização de técnicas de Quasi-Monte Carlo para:
 - Análise de sensibilidade identificar variáveis e suas incertezas que são relevantes;
 - Apresentação dos resultados de dispersão através de formas probabilísticas, devido à presença de incertezas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A UNIDADE SNOX®

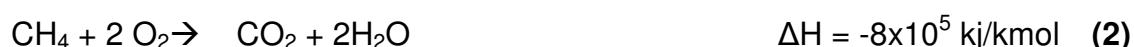
Devido à crescente demanda por combustíveis e aos padrões ambientais, a cada dia mais rigorosos, surge a necessidade de tecnologias mais eficientes e que consigam conciliar as necessidades ambientais com aquelas que são mercadológicas e que sejam economicamente sustentáveis. Neste contexto que se encaixa a Unidade de abatimento de emissões atmosféricas SNOX® (HALDOE TOPSOE®) a ser instalada e operada na refinaria Abreu e Lima da Petrobras no município de Ipojuca – PE.

O processo SNOX® visa tratar:

- As correntes contendo os gases de combustão das caldeiras a óleo e a coque da área de utilidades e que são gases ricos em SO_x e NO_x;
- Gases ácidos das unidades de tratamento de aminas e de águas ácidas que são gases ricos em H₂S e NH₃(ALENCAR; MARQUES, 2013).

Aunidade SNOX® pode ser descrita, resumidamente, através das seguintes etapas (CHRISTENSEN,LAVICH eMICHELS, 2010; ALENCAR e MARQUES, 2013). Uma representação simplificada da unidade encontra-se na Figura1:

- Limpeza dos gases (de combustão) através da remoção de particulados em precipitadores eletrostáticos;
- Aquecimento e combustão das correntes gasosas em dois diferentes combustores que operam em paralelo, onde ocorre a reação de oxidação dos gases ácidos (Equação (1)) e combustão dos diversos hidrocarbonetos, aqui representados pelo CH₄(Equação (2));



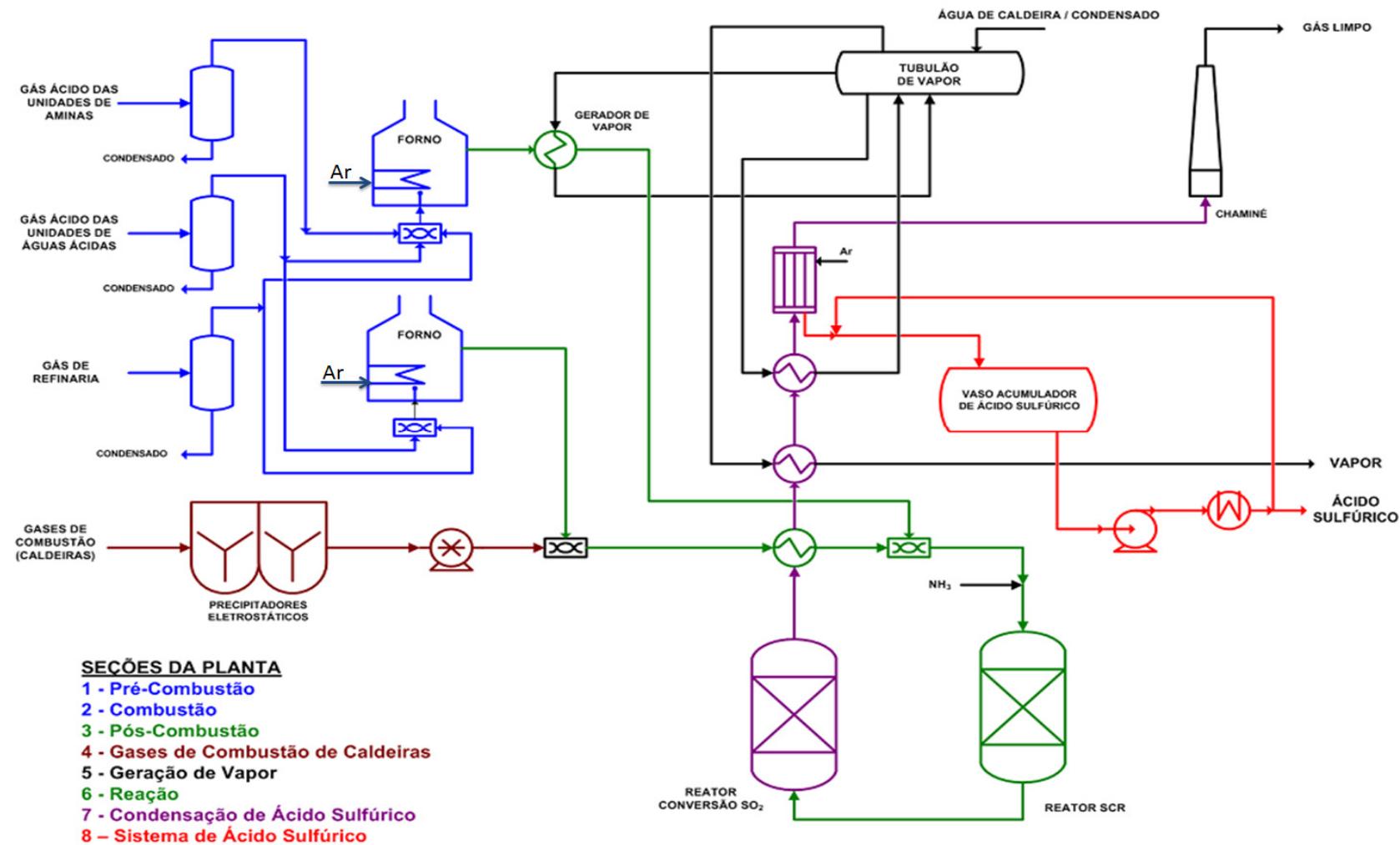


Figura1. Fluxograma Simplificado da Unidade SNOX®(ALENCAR; MARQUES, 2013).

- Oxidação catalítica do SO₂ à SO₃ no reator catalítico(Equação (3));



- Redução catalítica do NO_x, em conjunto com NH₃, à N₂(Equações(4) e (5)) no reator catalítico.



- Hidratação e condensação do SO₃ em H₂SO₄ (Equação(6)).



Além das reações descritas anteriormente podem ocorrer reações indesejadas consumindo amônia conforme as equações (7) e (8).



Muito embora a Figura1 apresente dois reatores, na planta em construção existe apenas um reator dividido em duas seções: a primeira seção (reator catalítico seletivo SCR) visa à conversão dos compostos nitrogenados em nitrogênio (N₂); a segunda seção, por sua vez, visa à oxidação dos compostos de enxofre à trióxido de enxofre.

A literatura sobre do processo SNOX® é escassa, por se tratar de um processo novo e com poucas unidades em operação no mundo. Os trabalhos encontrados, geralmente são de natureza geral e dissertativa sobre o processo como e (DURRANI, 1994;SESHAN, 1989), fugindo a esse padrão, há um relatório sobre uma planta piloto, instalada nos Estados Unidos da América, que descreve alguns detalhes operacionais bem como custos do projeto. Para mais detalhes consultar SYSTEMS (1996).

2.2 TOXIDADE DA UNIDADE

A unidade processa e produz diferentes tipos de componentes, sendo que cada um possui toxicidade em diferentes graus ou com diferentes efeitos em relação ao organismo Humano. Desta forma, um breve comentário sobre a toxicidade dos principais componentes faz-se necessário.

2.2.1 Dióxido de Enxofre (SO₂)

O Dióxido de Enxofre (SO₂) é um gás incolor, extremamente tóxico que se for inalado é extremamente irritante ao trato respiratório e aos olhos.

2.2.1.1 *Efeitos Agudos*

Segundo Van Thriel *et al.* (2010) as vias respiratórias são responsáveis pela maioria das intoxicações. A absorção desse gás ocasiona intensa irritação das mucosas das vias aéreas superiores acarretando dificuldades respiratórias, cianoses (extremidades arroxeadas), seguidas de distúrbio da consciência. Em caso de morte, esta pode ser em decorrência da privação de fluxo de ar para os pulmões (VALE, 2011).

2.2.2 Trióxido de Enxofre (SO₃)

Por possuir propriedades similares ao SO₂, os principais efeitos tóxicos do SO₃ são similares aquelas do SO₂(seção 2.2.1).

2.2.3 Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)

Gás incolor, altamente tóxico, provido de forte odor detectável na concentração entre 7×10^{-5} e 50 ppm e que pode formar misturas explosivas em contato com ar. É um dos maiores responsáveis por mortes em espaços confinados (OEHHA, 1999).

Sua inalação pode provocar parada respiratória por depressão das atividades do sistema nervoso central. Os Efeitos de exposição prolongada podem causar: dor de cabeça, vertigem, tonteira, confusão mental, dor no peito, alterações olfatórias, inconsciência, rinites, faringites, pneumotites, edema pulmonar e cianose (MARTINS, 2006).

2.2.4 Monóxido de Nitrogênio (NO)

É um gás incolor, inodoro e não inflamável. Em caso de vazamentos em ambientes fechados, pode deslocar o oxigênio e causar asfixia simples. Os sintomas incluem: respiração acelerada, falta de coordenação muscular, fadiga, tontura, náuseas, vômito, inconsciência e em casos mais severos, a morte (AIRLIQUID, 2007).

2.2.5 Dióxido de Nitrogênio– NO₂

Segundo o *Manual de Exposição aos Óxidos de Nitrogênio*(NIOSH, 1976) a exposição ao NO₂ é dada basicamente pelas vias respiratórias, onde

os efeitos adversos geralmente são irritações suaves no trato respiratório superior. Dependendo da dose (concentração x tempo de exposição), os efeitos podem variar desde a irritação citada anteriormente até pneumotites, edema pulmonar agudo e a morte. Neste último caso, é necessário um tempo de exposição de 3 a 30 horas para o aparecimento dos sintomas.

2.2.6 Amônia (NH_3)

A amônia em contato com os tecidos mucosos forma imediatamente o hidróxido de amônio, que é uma base forte e o que causa imediatos danos (irritações ou degradação) a estes tecidos (PRITCHARD, 2007).

Quando inalada os efeitos clínicos são imediatos causando irritações as fossas nasais e demais parte do trato respiratório superior. Exposição às altas concentrações podem causar danos em todo o sistema respiratório, edemas pulmonares, além de obstrução das vias respiratórias (ASTDR, 2004).

Quando absorvida pelos glóbulos oculares e epidermes do entorno podem causar desde uma simples lacrimação, a conjuntivites, a edemas de pálpebras, a formação de cataratas e até cegueira. Efeitos relativos às concentrações de até 29 ppm são considerados reversíveis, duram enquanto durar a exposição (IPCS, 1986).

2.3 ANÁLISE DE INCERTEZA

Como descrito na seção 2.2, diversos são os tipos de perigos relacionados a saúde humana e ao meio ambiente associados aos gases circulantes presentes na unidade SNOX®, quando acrescido a esses o potencial corrosivo da unidade devido as características operacionais (gases ácidos e altas temperaturas de operação) conferem a unidade um alto potencial de corrosão e, por conseguinte, a possibilidade de vazamento dos gases circulantes.

Por está instalada em proximidade com áreas urbanas, vazamentos decorrentes da unidade podem causar acidentes ampliados, alcançando ambientes extra-muros (além do parque de refino). A caracterização prévia dos cenários desses acidentes é de fundamental importância para o conhecimento das áreas atingidas, bem como das prováveis consequências.

A caracterização dos cenários dos possíveis acidentes não é tarefa trivial uma vez que envolve variáveis como quantidade e tipo de material liberado, condições climáticas na hora do vazamento dentre outras. Ou seja, há diversas incertezas envolvidas. Não obstante, a caracterização das incertezas pode ser de grande valia, pois pode definir quais são importantes e quais os impactos delas nos cenários accidentais, possibilitando definir aqueles, com base nas informações fornecidas, que são os cenários mais críveis.

A presença de incertezas nas avaliações é inerente ao próprio método científico. Esta inerência pode ser devido aos custos do aumento da precisão ou exatidão da informação que se está buscando ou ainda pelo puro desconhecimento de que valor essa informação assumirá. Neste sentido, Saltelli *et al.*(2008)concluiram que “*a existência de incertezas no método científico não se trata de mero acidente, mas sim de sua substância!*”.

A análise das incertezas presentes no processo é necessária por três motivos fundamentais: 1- é necessário a quem vai utilizar os resultados da análise de que não é possível conhecer todas as informações, e que as decisões a serem tomadas tem que ser baseadas no que se conhece; 2- faz-se necessário definir em que nível de incerteza se está, se são aceitáveis para os fins que se propõem a análise em questão, ou se é possível reduzi-las a um nível aceitável; e por fim, 3 - se são redutíveis e como poderemos fazer isto (ABRAHAMSSON, 2000).

Paté-Cornell(1996) afirma que nem todas as tomadas de decisões precisam de um estudo aprofundado do impacto das incertezas, pois diversos projetos foram desenvolvidos sem estudo dessas incertezas. Logo, podem existir diferentes níveis de sofisticação de uma Análise Quantitativa de Risco(AQR) e estes dependem dos seguintes fatores: quantidade de alternativas do projeto; magnitudes e probabilidades de efeitos indesejáveis.

Assim, Paté-Cornell(1996) propôs seis diferentes níveis para o tratamento das incertezas, os quais são resumidamente discutidos a seguir:

- Nível 0: Consiste na identificação dos possíveis cenários de danos que o sistema pode causar ou possíveis falhas que pode ser submetido. Esta abordagem é útil quando risco ou os custos da tomada da decisão são baixos. Métodos como a Análise de Modo de Falhas e seus Efeitos – FMEA, lista de itens críticos, análises de árvores de falhas, estão, geralmente, contido dentro deste nível de abordagem.
- Nível 1 – Pior caso possível: Como o próprio nome sugere, visa avaliar o pior cenário possível, ou seja, a máxima perda. Devido ao aglomerado de improváveis circunstâncias, este tipo de abordagem é raramente suficiente numa análise de risco.
- Nível 2 - *Quasi-Pior* caso possível: Difere do Nível 1, por considerar apenas as condições plausíveis que são avaliadas no Nível 1;
- Nível 3 – Melhor estimativa/valor central: o método consiste em escolher a consequência mais provável dentro daquelas possíveis, adotando a máxima probabilidade possível para os parâmetros que a compõem. Não obstante, é comum encontrar, como consequência mais provável, uma consequência nula e, portanto, que ocasiona a sua baixa utilização na análise de risco, contudo é aplicado com maior frequência em problemas de otimização;
- Nível 4- Avaliação probabilística: Neste nível, o risco ao invés de ser avaliado em um único ponto, pode ser avaliado num conjunto de valores, descritos por uma única curva. Esta curva de risco é fruto da propagação, ao longo da avaliação, exclusivamente das incertezas aleatórias;
- Nível 5 - Avaliação probabilística: O nível 5 difere do nível 4 por tratar de forma separada os dois tipos de incerteza, tendo como consequência a obtenção de diversas famílias de curvas.

As incertezas podem ser classificadas de acordo com sua natureza em epistêmicas ou aleatórias –estocásticas, e suas principais características estão de forma resumida descritas na **Error! Reference source not found..**

Incertezas epistêmicas estão associadas à falta de conhecimento de um determinado assunto. Desta maneira, quanto maior o conhecimento sobre um determinado assunto, menor será a incerteza associada ao mesmo.

Por sua vez, as incertezas estocásticas estão associadas ao desconhecimento do valor exato que uma determinada variável poderá assumir num determinado evento. Contudo é possível conhecer a faixa de valores, ou a probabilidade associada à ocorrência de um determinado valor. Esses tipos de incertezas são, por natureza, irredutíveis, e estando geralmente associados aos fenômenos da natureza, como por exemplo: a direção e a velocidade do vento, a temperatura e a umidade do ar num determinado ponto, dia e hora.

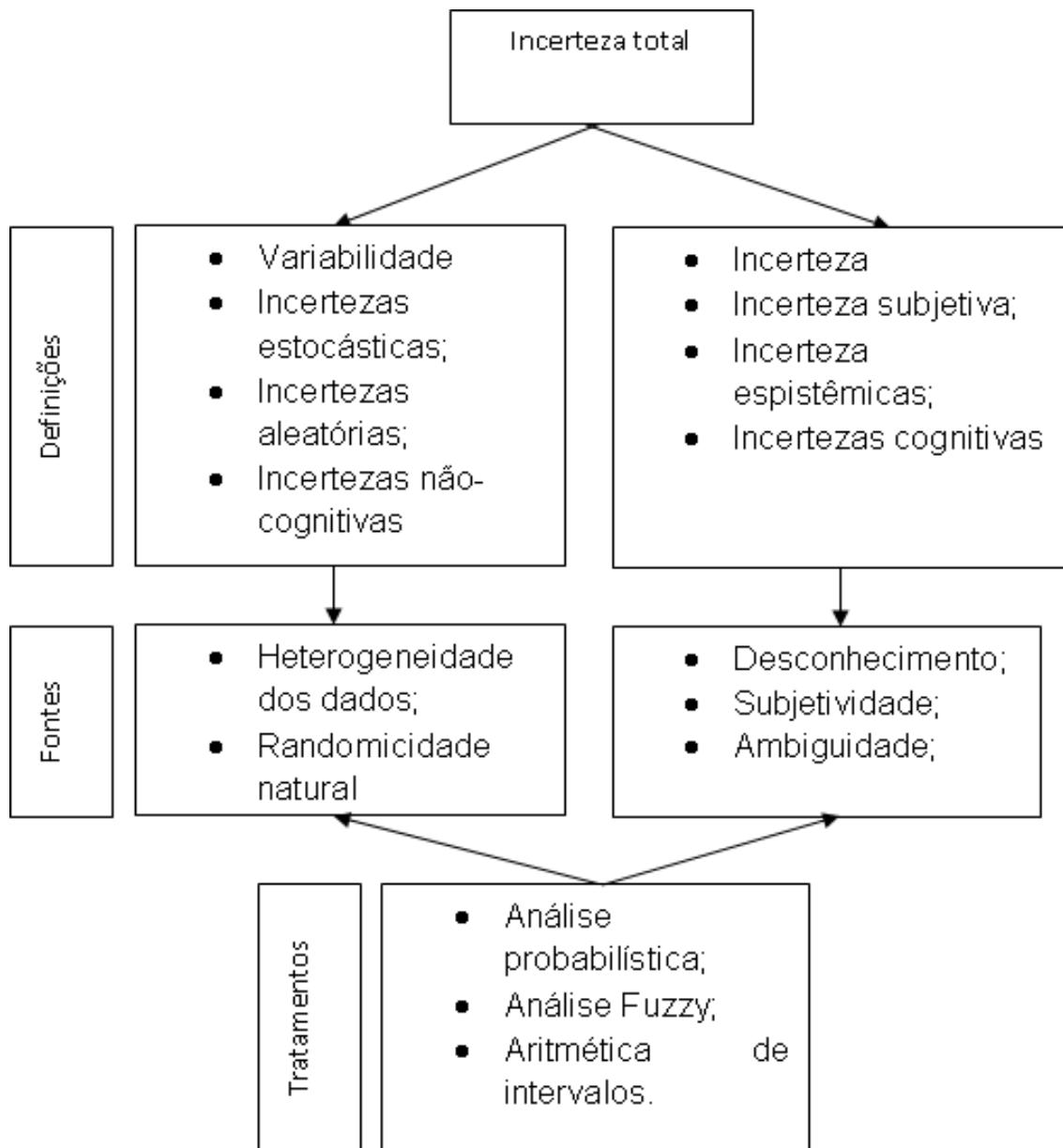


Figura 2. Classificação e tratamento de incertezas(ARUNRAJ, MAITI eMANDAL, 2013)

Essas definições descritas, embora sejam bem difundidas e aceitas, não são absolutas. A *U.S EPA* (1997), em seu guia para utilização de métodos de Monte Carlo em Análise de Risco, define, por exemplo, a incerteza epistêmica basicamente como incerteza, enquanto que incerteza estocástica é chamada de variabilidade. Associação semelhante é realizada por Lauridsen et al., (2002a) e Vose (2008).

No mesmo sentido de contestação das definições de incertezas apresentadas anteriormente, Kiureghian e Ditlevsen (2009) afirmam que a pessoa ou equipe que está construindo o modelo pode definir se aquela incerteza é aleatória ou epistêmica, a depender das circunstâncias. Ou ainda segundo Faber (2005), no desenvolvimento da abordagem um tipo de incerteza pode ser interconverter em outra.

Vose (2008) afirma que “separar as incertezas, é, matematicamente mais adequado”. Misturá-las significaria perder o poder de reconhecer os efeitos das diferentes fontes.

Outra importante distinção entre os dois tipos de incerteza é que as que são estocásticas podem se anular durante uma análise quantitativa de risco (AQR); enquanto aquelas que são epistêmicas não (ABRAHAMSSON, 2002).

Além da classificação quanto ao tipo de incerteza outra que também é pertinente é quanto à origem da incerteza, ou seja, como ela é ou vai ser introduzida na AQR. Desta forma, tem-se a seguinte classificação (ABRAHAMSSON, 2002; LAURIDSEN et al., 2002a; MARKOWSKI, et al., 2010):

- Incertezas Paramétricas: Incertezas relacionadas aos parâmetros/variáveis de entrada de um modelo matemático;
- Incertezas do Modelo: Incertezas relacionadas à representatividade da realidade por um determinado modelo matemático. Tais tipos de incertezas podem ser subdivididas em dois grupos (DANTAN et al., 2013):
 - Incertezas oriundas da não quantificação de todas as variáveis que afetam, de forma significativa, o resultado final;

- Incertezas oriundas da caracterização incorreta de algumas variáveis pertinentes ao modelo.
- Incertezas de completitude: Estas residem no fato de que nem todas as possibilidades de eventos (Quantas são essas possibilidades?) podem ser cobertas numa Análise Quantitativa de Risco.

Segundo Lauridsen *et al.* (2002a), as incertezas de modelo e de completitude são melhor abordadas de maneira descritiva, enquanto aquelas que são paramétricas são melhor avaliadas numericamente. Na mesma linha de raciocínio Markowski *et al.* (2010) afirmaram que as incertezas de natureza randômicas(aleatórias) podem ser bem avaliadas através de métodos de Monte Carlo, por exemplo, enquanto que as incertezas epistémicas são melhor tratadas através da teoria fuzzy; ou da análise de intervalos (ALI, BORUAH e DUTTA, 2012).

Vários são os métodos utilizados para representação de incertezas. Abrahasson (2002) para construir sua AQR comparou diversos métodos como as funções de distribuição de probabilidade, os limites de probabilidade, representação em intervalos e a teoria fuzzy apontando a adequação de cada método.

Markowski *et al.* (2010), utilizando lógica fuzzy no tratamento de incertezas, simularam a radiação térmica oriunda de um *BLEVE* ocorrida numa esfera de GLP de 600 m³ e concluiu que os resultados utilizando as técnicas comuns (não-fuzzy) são superestimados quando comparados aos resultados utilizando lógica fuzzy.

Ali (2012) comparou os métodos probabilísticos (Monte Carlo) com os métodos de lógica nebulosa (fuzzy), na avaliação do risco devido à ingestão, por diversas vias, de radionuclídio de Cs137 e concluiu que ambos os métodos apresentam resultados no mesmo intervalo de risco, contudo quanto maior o intervalo de confiança, mais acurado é o resultado de Monte Carlo comparado ao da lógica nebulosa.

Além do tradicional tratamento (Figura 2) alguns autores propuseram metodologias híbridas para o tratamento das incertezas. Arunraj; Maiti,Mandal (2013), por exemplo, propuseram uma metodologia híbrida, utilizando a lógica nebulosa e o método de Monte Carlo de duplo *looping*, para avaliar os riscos e, as incertezas associadas numa unidade extratora de benzeno. A metodologia, em resumo, consiste em “fuzzificar” as funções de distribuições de probabilidades associadas as componentes do risco (frequência e consequência) como funções de pertinências triangulares; e, utilizar o método de monte Carlo para construir as curvas cumulativas de distribuição de probabilidade. Trabalho semelhante foi desenvolvido por Pedroniet *al.* (2013) para projeto de diques contra enchentes e avaliação dos riscos destas.

Para demonstrar como as diversas incertezas podem afetar os resultados de uma análise de risco, bem como as decisões que serão tomadas com base nestes resultados, um estudo denominado de ASSURANCE foi desenvolvido por dois centros de pesquisas situados na Europa envolvendo diferentes equipes, num total de 7, onde uma planta de amônia foi investigada e diversas hipóteses acidentais e suas consequências foram analisadas. Diferenças da ordem de 10^4 e 10^3 nas estimativas da frequência accidental e das consequências foram relatadas respectivamente, considerando um mesmo cenário Lauridsen *et al.* (2002a)

Lauridsen *et al.* (2002a) afirmaram que a enorme diferença nas estimativas de frequência accidental, deve-se ao fato que cada time de especialistas escolheu diferentes hipóteses como: diferentes comprimentos de tubulações o que acarreta quantidades distintas de material liberado, diferentes causas de falhas. Enquanto que na estimativa das consequências afirmam que a abrangência, imprecisão, ambiguidade, bem como condições de contorno presentes na construção do cenário são responsáveis pelas divergências nos valores obtidos.

2.3.1 Modelagem Probabilística de Incertezas usando os Métodos de Monte Carlo

Como mostrado por Lauridsen et al. (2002a) no estudo ASSURANCE, a adoção de diferentes hipóteses que ocorram num mesmo cenário acidental, podem acarretar resultados muito distantes entre si. Se essas hipóteses forem passíveis de tratamento matemático, as técnicas probabilísticas assumirão papel fundamental na análise e quantificação de incertezas. Essas técnicas poderão suprir os modelos com as diversas hipóteses matematicamente tratadas.

O papel fundamental da análise probabilística pode ser confirmado com um conjunto de regras para aceitação de estudos por parte da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - *U.S EPA*. Essas regras visam à clareza e reproduzibilidade dos estudos a serem desenvolvidos e submetidos à Agência (US EPA, 1997).

As formas mais comuns de tratamento probabilísticos de incertezas são: análise intervalar de probabilidades e as famílias de métodos de Monte Carlo, que por sua vez, é a forma de tratamento mais utilizada segundo Ali, Boruah e Dutta (2012).

A análise probabilística de incertezas usando os métodos de Monte Carlo consiste em:

1. Transformar os parâmetros ou as variáveis de entrada em variáveis aleatórias;
 - a. Essa transformação se dá pela adoção de funções de distribuição de probabilidades para cada variável ou parâmetro;
2. Gerar valores aleatórios para essas distribuições;
3. Alimentar o modelo com os valores obtidos na Etapa 2 produzindo como resultado final variáveis aleatórias que podem ser representadas através de funções de distribuições de probabilidade;

A Figura 3 é uma representação simplificada das etapas descritas anteriormente.

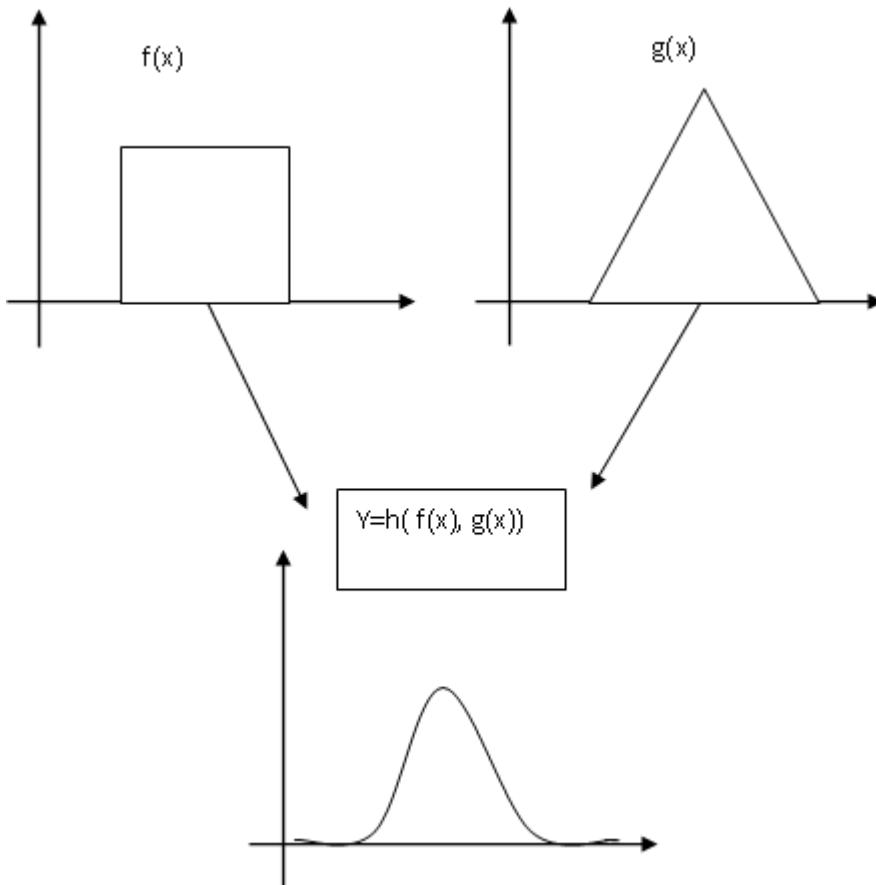


Figura 3. Representação simplificada do tratamento de incertezas.

Problemas contendo os dois tipos de incertezas podem ser tratados sobre a Ótica do Método Monte Carlo em Duas Fases ou *loop* Duplo. Esta variante trata separadamente as incertezas de natureza diferente, ficando as incertezas aleatórias no *loop* interno, e as epistêmicas no *loop* externo, e como resultados obtém-se uma família de curvas de distribuição de probabilidade(ALI, BORUAH e DUTTA, 2012).

O problema na utilização dos métodos de Monte Carlo está relacionado ao sorteio aleatório dos valores que pode não abranger todo o domínio das variáveis de interesse. Para contornar este fato, *a priori*, é possível aumentar o tamanho do conjunto de números aleatórios sorteados de tal maneira que todo o intervalo tenha representatividade, contudo quanto maior o conjunto, maior serão os requisitos computacionais.

O Método Latin – Hypercube, que trata-se de uma variante do Método de Monte Carlo, apresentado por Beckman, Conover e Mckay (1979)surgiu a

fim de solucionar o problema com a distribuição dos números aleatórios no método de Monte Carlo. Nesta abordagem, uma amostra de tamanho “n” de uma variável aleatória qualquer, será subdividida em “n” subintervalos com a mesma probabilidade de ocorrência, e em cada intervalo é sorteado um valor, conforme mostra a Figura 4. Desta maneira é garantida que a faixa de valores da variável aleatória, aqui representada pelos “n” subintervalos, será o mais estratificado possível.

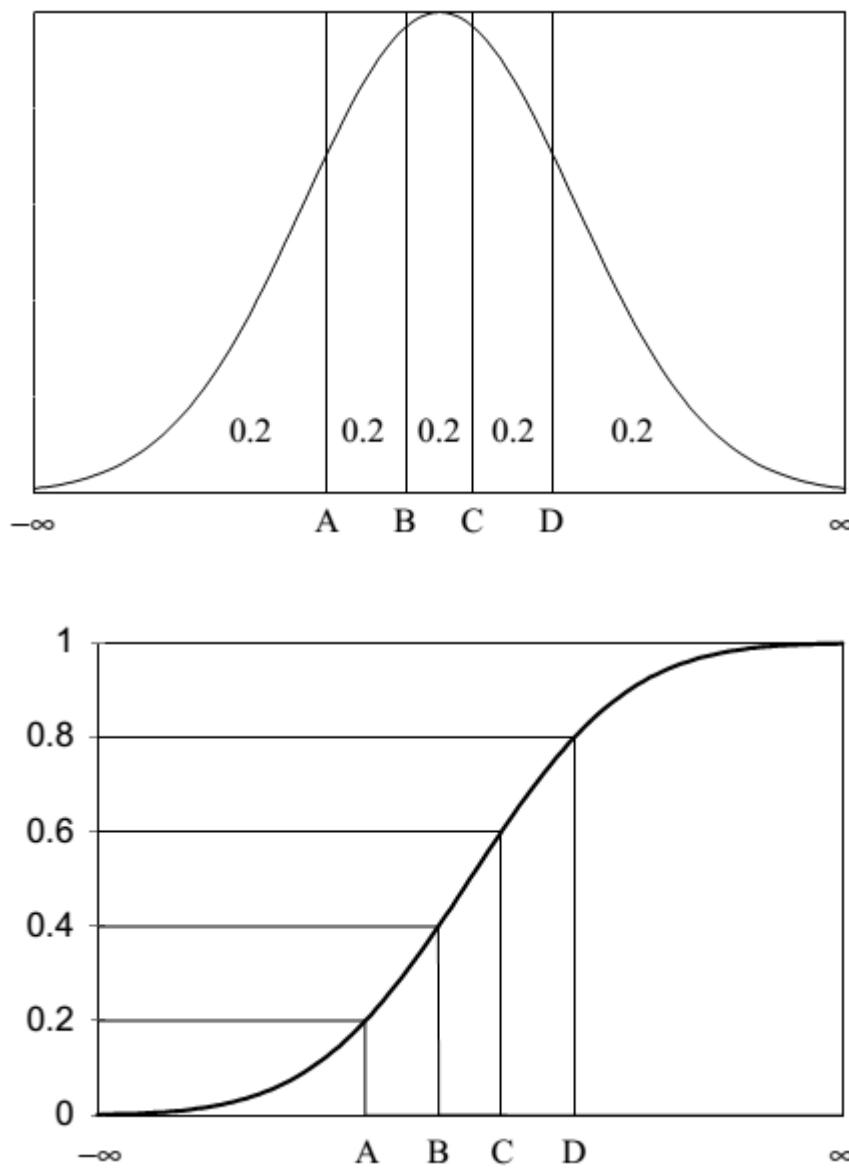


Figura 4. Representação gráfica do *Latin Hypercube*(JORGENSEN e WYSS, 1998).

Além de um tamanho reduzido de amostra se comparado ao método original de Monte Carlo, a estratificação em intervalos equipossíveis (com a mesma probabilidade de ocorrência) garante ao Método *Latin Hypercube* maior

estabilidade(menor variabilidade) nos resultados (DAVIS, HELTON e JOHNSON, 2005).

Tanto o método de Monte Carlo como o Latin - Hypercube são métodos de maiores complexidades, então, para não haver desprendimento de esforços desnecessários a *U.S EPA* (1997) afirma que quando os níveis de concentração ou intensidade de um determinado agente está consideravelmente abaixo de algum valor crítico, por exemplo, Níveis de Exposição Aguda (*AEGL – Acute Exposition Guidelines level*) ou quando os custos de remediação do problema são muito baixos, não se faz necessário aumentar a complexidade da análise, ou seja, não são fundamentais as abordagens por Monte Carlo ou suas variantes.

Nas análises probabilísticas por Monte Carlo, o tamanho da amostra (a quantidade de valores sorteados para cada variável aleatória) possui papel fundamental à análise da propagação das incertezas: uma amostra de tamanho reduzido pode acarretar uma subavaliação,visto que nem todos os diferentes valores possíveis de determinada variável podem ser cobertos; uma amostra suficientemente grande estará, obviamente, mais próxima da realidade, contudo - a depender dos modelos envolvidos e da quantidade de variáveis a serem avaliadas - pode incrementar de forma significativa o tempo computacional.

SegundoMatala (2008) não há recomendações expressas na literatura relacionadasà determinaçãodo tamanho ideal da amostra.

Beaujean (2014)afirma que um cálculo mais representativo do tamanho de uma amostra deve levar em consideração o modelo onde esta amostra será utilizada, relação entre as diversas variáveis do modelo. Desta maneira apenas métodos baseados em simulações de Monte Carlo poderiam suprir estas diversas informações.

Amsterdam (2004),fez uso de parâmetros estatísticos como o nível de confiança, desvio padrão e erro aceitável para determinar o tamanho ótimo da amostra, através da Equação (9).

$$n = \left(\frac{z_{\alpha/2} * \sigma}{E} \right)^2 \quad (9)$$

Onde,

n Tamanho da amostra

$z_{\alpha/2}$ Nível de confiança desejável

σ Desvio padrão

E Erro tolerável

Armandet *al.*(2014) relacionaram de forma objetiva e direta a ordem de grandeza do resultado esperado com um possível tamanho da amostra. Por exemplo, ao utilizar-se do método de Monte Carlo para produz resultados cuja probabilidade seja de ordem 10^{-k} , o tamanho da amostra deve ser da ordem de 10^{k+1} .

2.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Os estudos de análise de sensibilidade visam a identificação de quais fatores presentes num determinado modelo o torna mais sensível. Desta forma, um modelo complexo(com muitos parâmetros, por exemplo) pode ser simplificado para uma aplicação específica através da fixação de alguns de seus parâmetros.

A análise de sensibilidade e análise de incertezas têm, frequentemente, suas definições e seus objetivos confundidos. O foco da análise de sensibilidade consiste em medir qual “parâmetro” de um determinado modelo é importante, e/ou qual é o seu nível de importância em relação aos demais parâmetros. Enquanto que o foco da análise de incerteza reside em definir faixas de possíveis valores dos resultados, dado um conjunto de valores para os parâmetros de entrada.

Nesse contexto, a análise de sensibilidade no estudo das propagações das incertezas consiste em se determinar a relação entre as incertezas associadas as variáveis de entrada com as incertezas associada aos resultados obtidos. Ou seja, determinar quais parâmetros de entrada (e suas incertezas associadas) são preponderantes(DAVIS,HELTON e JOHNSON, 2005).

Saltelli et al. (2008) afirmam que é possível, através da análise de sensibilidade, a realização das seguintes ações:

- Avaliação da robustez do modelo;
- Definição de prioridades: Quais parâmetros, por exemplo, merecem receber maior foco;
- Simplificação do modelo;
- Identificação de valores críticos (valores de interesse específico) para as variáveis de entrada.

Diversos são os métodos utilizados na análise de sensibilidade, a escolha destes depende intrinsecamente do tipo de problema a ser abordado e ou do tipo de informação que se deseja extrair. Métodos de natureza linear, como o coeficiente de correlação de Pearson, somente serão satisfatórios para problemas lineares.

Outros métodos como o coeficiente de correlação de Spearman ou medidas de entropia não requisitam, especificamente, linearidade, como hipótese fundamental, para adequada interpretação de seus resultados. Há métodos considerados independentes dos modelos como é o caso da decomposição das variâncias. Um comparativo prático entre esses e outros métodos de análise de sensibilidade pode ser encontrado em maiores detalhes em Helton, Johnson e Salaberry (2006).

2.4.1 Decomposição de variâncias

Dentro do universo da análise de sensibilidade a praticidade e a simplicidade construtiva bem como a gama de informações que podem ser extraídas através do método da decomposição das variâncias, saltam aos olhos.

Através da decomposição das variâncias torna-se possível, não somente “ignorar” a relação matemática existente entre o conjunto domínio e conjunto imagem do problema em questão, como também avaliar diversos tipos de influência que uma variável possui sobre o resultado final. Desta forma, as principais vantagens da decomposição das variâncias são (SALTELLI *et al.* 2008):

- Independência do modelo;
- Capacidade de capturar a influência dos parâmetros de entrada em todo o domínio;
- Avaliação da interação dentre os diversos parâmetros de entrada.

A análise de sensibilidade através da decomposição das variâncias é calculada de acordo com a Equação (10):

$$S_i = \frac{V_{X_i}(E_{\sim i}(Y|X_i))}{V(Y)} \quad (10)$$

Onde:

S_i Efeito total da i -ésima variável sobre o resultado Y

X_i i -ésima variável dentro do conjunto X de variáveis aleatórias

$E_{\sim i}(Y|X_i)$ Valor esperado de Y , dado que a variável X_i foi fixada

$V_{X_i}(E_{\sim i}(Y|X_i))$ Expectativa de redução na variância, uma vez fixada X_i

$V(Y)$ Variância total

Na Equação (10), S_i representa o efeito direto (ou principal) que a variável X_i possui sobre a variância total. Em outras palavras, ele representa, em média, o quanto é possível diminuir a variância fixando a variável X_i em um determinado valor, sem considerar possíveis interações entre as demais variáveis. Quanto maior o valor, mais influente será a variável em análise.

Supor, de imediato, que o somatório de todos os termos S_i seja a unidade, uma vez que os termos V_{xi} são as partes que compõem o todo, $V(y)$ pode acarretar em erros. Uma vez que tal suposição somente é verdadeira se não houver interação entre as variáveis em análise do modelo. Em outras palavras: se somente se, a variância total puder ser decomposta apenas através dos termos V_{xi} , o somatório de todos os Termos S_i será igual a um (1). Os modelos que obedecem a essa regra são chamados de modelos aditivos.

Por outro lado, se houver interação entre as variáveis, a Equação (10) poderá não fornecer informações suficientes sobre a importância de cada variável. Para sanar esta lacuna foi proposto por Homma e Saltelli (1996) o índice de sensibilidade total, representado pelas Equações (11) ou (12):

$$S_{Ti} = 1 - \frac{V_{X \sim i}(E_i(Y|X_{\sim i}))}{V(Y)} \quad (11)$$

$$S_{Ti} = \frac{E_{X \sim i}(V_i(Y|X_{\sim i}))}{V(Y)} \quad (12)$$

Onde:

S_{Ti} Índice de sensibilidade total;

$E_{X \sim i}(V_i(Y|X_{\sim i}))$ Variância remanescente quando exceto X_i não estiver fixado;

$V_{X \sim i}(E_i(Y|X_{\sim i}))$ Valor da redução de variância quando exceto X_i não estiver fixado.

O índice de Sensibilidade Total, S_{Ti} , calculado pela Equação (11) ou (12) representa o efeito total que a variável em análise possui sobre a variância do

resultado, ou seja, está computado em seu valor, tanto o efeito principal – o qual é representado pelo S_i , quanto os efeitos decorrentes da interação entre a variável em análise e todas as demais variáveis sobre a variância.

A partir dessas definições apresentadas para as Equações (10) e (11), Saltelli *et al.* (2008) afirmam que:

- Por definição, $S_{Ti} \geq S_i$.
- $S_{Ti} = S_i$ representa quão a variável em análise interage com as demais;
- $S_i = 0$ não significa necessariamente que a variável em análise não possui efeito algum sobre a variância do resultado, enquanto que $S_{Ti} = 0$ é condição necessária e suficiente para afirmar que determinada variável não possui influência sobre a variância do resultado;
- $\sum S_i = 1$, quando o modelo é perfeitamente aditivo, e ≤ 1 quando o modelo é não aditivo;
- $\sum S_{Ti} > 1$, para modelos não aditivo, e igual a 1, para modelo perfeitamente aditivo.

Todos os termos constitutivos das Equações (10) e (11) envolvem a resolução de integrais da função problema $y=f(x)$ que, majoritariamente, são funções complexas e não permitem solução analítica. Para resolução de tal problema, diversos autores como (Jansen, 1999; Saltelli, 2010; Sobol, 1993) utilizam diferentes aproximações para soluções destas integrais a partir do método de Monte Carlo.

Diversos autores têm utilizado a decomposição de variâncias em suas análises devido às suas vantagens. Na área de modelagem ambiental, Nossent(2011) avaliou modelo de qualidade de água em rios reduzindo o número de variáveis de 26 para 9; Jia(2012) avaliou a concentrações de orgânicos voláteis em ambientes internos e externos, concluindo que a sazonalidade, dentre os parâmetros analisados, era o de maior importância; e Song et al.,(2012) aplicaram a técnica para avaliar o crescimento de espécies nativas em florestas da Austrália.

2.5 ANÁLISE DE CONSEQUÊNCIAS: MODELOS DE DISPERSÃO ATOMOSFÉRICA

Compreender e modelar as consequências de acidentes químicos constituem como etapa fundamental em programas de gerenciamento de segurança operacional e tem como função avaliar os efeitos de determinado acidente sobre pessoas ou materiais. Nessa análise são utilizados diferentes grupos de modelos, tais como(CCPS, 1999):

- Modelos para avaliação da vazão ou da quantidade total de matéria liberada;
- Dispersão atmosférica do material liberado;
- Modelos de radiação térmica para diferentes tipos de incêndio;
- Modelos para avaliação de sobrepressão oriunda de explosões;
- Modelos de impacto para estimativa das consequências dos acidentes sobre populações, equipamentos e meio ambiente.

O estudo das dispersões atmosféricas e os fatores que as influenciam possui papel relevante uma vez que a liberação de gases está presente na grande maioria dos acidentes industriais(MEYSAMI *et al.*, 2013).

Para dispersão de gases na atmosfera diferentes abordagens podem ser utilizadas a depender dos objetivos. Para casos onde a geometria do local é importante ou complexa recomenda-se a abordagem por computação fluidodinâmica; outros objetivos como por exemplo resposta para emergências recomenda-se os modelos integrais uni ou bi dimensionais simplificados ('Shallow layer' ou 'box models')(SCARGIALI; DI RIENZO; CIOFALO, 2005).

Diversos são os trabalhos que visam aprimorar os resultados e modelos (simplificados) envolvidos no processo de modelagem da dispersão atmosférica. Neste caminho Khan (2000) propôs a inclusão dos efeitos devido ao fluxo perpendicular aos deslocamento da nuvem de gás, bem como os efeitos devido ao transporte molecular no modelo "*Plume path Theory - PPT*" desenvolvido por Ooms (1972). Ou ainda Li *et al* (2015) e SO*et al*(2008) que propuseram modificação no modelo SLAB desenvolvido por ERMAK(1990) incluindo a possibilidade da correção na mudança de direção do campo de

vento em tempo real a partir de dados meteorológicos disponíveis e uma resolução transiente para liberação contínuas de gases respectivamente.

Devido ao alto custo computacional conferido a resolução de problemas de dispersão através da fluidodinâmica computacional, tais métodos não são comumentes utilizados para análise de incertezas. Para este propósito são utilizados modelos simplificados com verifica-se em Ebadi; Meysami, Zohdirad(2013) e Floquet, Marsden e Pandya(2008).

O SLAB é um modelo aberto, não comercial e utilizado como modelo 'BenchMark' pela US EPA com os fins de validação de outros modelos Li *et al* (2015). Apesar de todas essas características, pouco são os artigos disponíveis na literatura que utilizam-no.

3 METODOLOGIA

No presente capítulo, tem-se a descrição da metodologia utilizada na avaliação das incertezas ao vazamento de gases tóxicos da unidade SNOX® e a dispersão destes através da atmosfera. A metodologia foi dividida nas seguintes etapas:

1. Simulação da planta;
2. Definição das distribuições de probabilidades para cada variável onde a presença de incertezas foi analisada;
3. Análise de sensibilidade dos modelos envolvidos;
4. Determinação do tamanho da amostra para cada variável;
5. Simulação e construção das curvas de distribuição acumuladas.

Todas as variáveis estudadas foram representadas, devido à natureza estocástica do trabalho, por funções de distribuição de probabilidades, que são curvas normais, as possíveis exceções serão explicadas conforme forem definidas e citadas.

A escolha do conjunto de pontos dentro de cada curva foi realizada por meio da variante do método de Monte Carlo chamada de "*Latin Hypercube*".

Para efeito de comparação das diversas concentrações obtidas será utilizado como valores de referência os níveis de exposição aguda (AEGL).

AEGLs são valores expressos em ppm ou mg/m³ e que foram desenvolvidos a fim de determinar em quais níveis de exposição um grupo comum de indivíduos - incluindo idosos, doentes e crianças -, experimentam algum tipo de efeito adverso. Tais valores são calculados em cinco tempos de exposição diferentes: 10 min, 30 min, 60 min, 4 h e 8h. Para cada tempo de exposição existem três diferentes níveis correspondendo às diferentes respostas do organismo a esta exposição:

- AEGL - 1: O nível acima do qual a população exposta experimentará efeitos adversos como: algum tipo de desconforto sensorial, irritações. Geralmente os efeitos adversos cessarão com o término da exposição;

- AEGL – 2: Nível acima do qual serão experimentados efeitos não reversíveis ou reversíveis a longo prazo, e que podem limitar a possibilidade de escape da região de exposição;
- AEGL – 3: Nível acima do qual efeitos severos podem ser experimentados colocando os indivíduos em risco de morte ou causando-a.

Os valores AEGLs são determinados para exposições de curta duração, como aquelas decorrentes de vazamentos oriundos de acidentes industriais e, por esses motivos não devem ser utilizados para avaliar exposições permanentes.

3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO SNOX®

Como a literatura disponível do processo SNOX® é escassa o processo foi simulado em ambiente Hysys®, em modo estacionário, a fim de:

- Comparar os resultados obtidos em relação à capacidade de remoção de SO_x e NO_x com aqueles citados na literatura;
- Produzir perfis de concentração dos diversos gases presentes nas correntes do processo e que possuem toxicidade relevante, os quais terão sua dispersão atmosférica investigada sob a ótica da quantificação e propagação das incertezas.

Serão investigados, sob a ótica da quantificação e propagação das incertezas aquelas, os casos onde as concentrações em ppm, em uma determinada corrente da planta, superam os valores dos parâmetros AEGL – 2, para um tempo de exposição de 10 minutos conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Níveis de exposição aguda de 10 minutos para os principais componentes em ppm (US EPA, 2015).

Componente	AEGL – 1	AEGL – 2	AEGL – 3
SO ₂	0,20	0,75	30
SO ₃	0,08	3,3	103
H ₂ S	0,75	41	76
NO ₂	0,50	20	34
NH ₃	30	60	2700

Tomando como base os componentes a serem tratados, o processo é alimentado por quatro (4) diferentes correntes:

- Corrente 1: é uma corrente rica em Sulfeto de Hidrogênio, contendo também hidrocarbonetos leves(C₁₊) que será representado pelo Metano (CH₄), e que será direcionada inteiramente para o combustor 1;
- Corrente 2: é uma corrente rica em Sulfeto de Hidrogênio e amônia. Diferentemente da Corrente 1, a Corrente dois será dividida em duas correntes, de iguais vazões, a serem tratadas nos combustores 1 e 2;
- Corrente 3: Corrente rica em gases combustíveis (CH₄eH₂) e que são queimados no combustores;
- Corrente 4:é a corrente que representa os diversos gases oriundos dos processos de combustão da refinaria, e por esse motivo não é encaminhada para os combustores da Unidade SNOX® e sim encaminhada, após ser adicionada a outras correntes, ao reator catalítico. Trata-se de uma corrente rica em SO₂e NO₂.
- Corrente NH₃:é a corrente que fornece amônia para as reações de redução do NO_x. Essa corrente é obtida através de outros processos de recuperação da unidade. E, no presente trabalho, foi considerada como uma corrente pura.

Alem das correntes de alimentação, o processo conta com correntes intermediárias entre os combustores e o reator catalítico, as quais são:

- Corrente 5: corrente de saída do combustor 2, que é rica em SOx e NOx;
- Corrente 6: corrente de saída do combustor 1, rica em SOx e NOx.
- Corrente 7: é a junção da Corrente 5 com a Corrente 4.
- Corrente 8: é a junção da corrente 7 com a corrente 6 (após ser resfriada) que será uma das correntes de alimentação do reator catalítico.

Todas as correntes descritas anteriormente estão no fluxograma da representação do processo SNOX® desenvolvido em ambiente Hysys® (Figura 5).

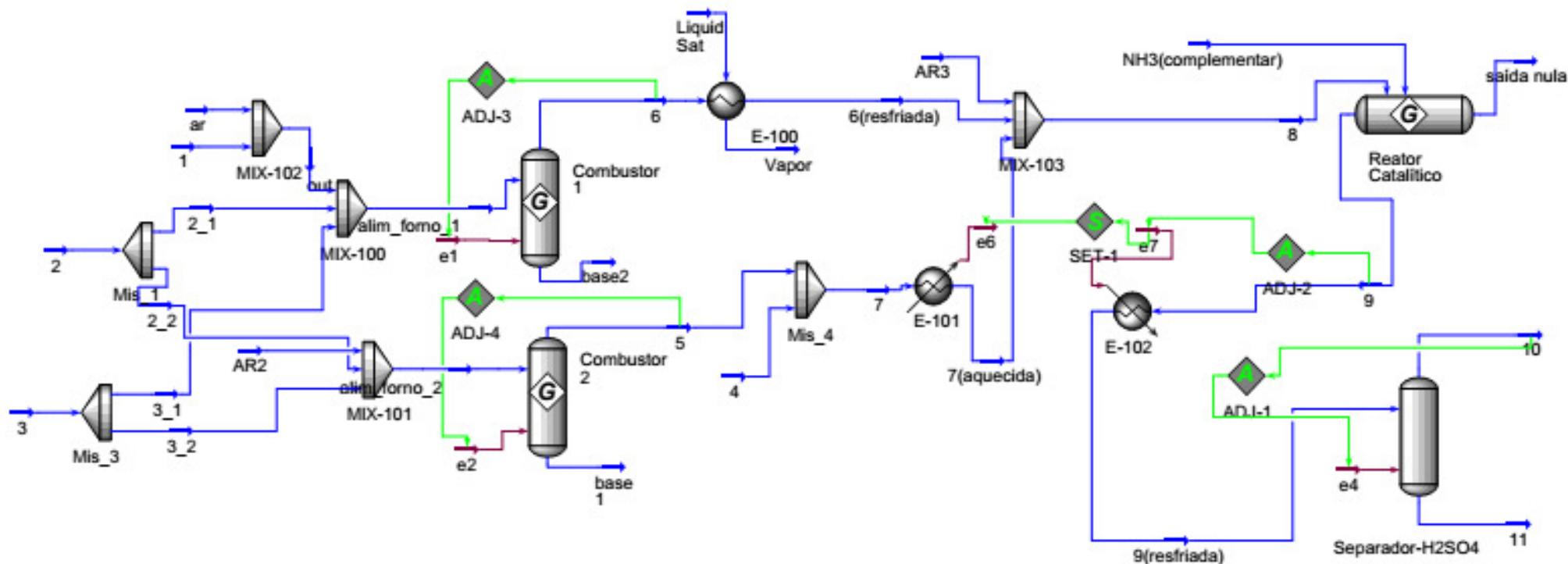


Figura 5. Adaptação da Unidade SNOX® ao simulador Hysys®.

As vazões volumétricas das correntes de alimentação do processo SNOX® estão contidas na Tabela 2. Devido a compressibilidade dos gases, os valores são medidos em condições normalizadas (1 atm, 0 °C, 0% de umidade relativa), assim, acrescenta-se o “N” a frente da unidade de vazão volumétrica.

Tabela 2. Vazões das correntes de Alimentação da SNOX®, em Nm³/h.

Componentes	Corrente 1	Corrente 2	Corrente 4	Corrente NH ₃
C ₁₊	55	31	0	0
SO ₂	0	0	415	0
H ₂ S	1668	1780	0	0
H ₂ O	130	1750	3,29E+08	0
NH ₃	0	2509	0	133
NO ₂	0	0	137	0

A Corrente NH₃ teve sua vazão dimensionada através de funções de otimização do Hysys® integrada ao reator de Gibbs, de tal forma que o valor apresentado na tabela é não um valor operacional e sim um valor ótimo para reduzir os compostos nitrogenados presentes na corrente de alimentação do reator.

As condições de pressão (P_{op}) e temperaturas (T_{op}) operacionais das correntes descritas estão compiladas na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de Pop e Top para as principais correntes do processo SNOX®

Corrente	P _{op} (kPa)	T _{op} (K)
1	202,6	313
2	202,6	408
4	202,6	458
5	202,6	773
6	202,6	1573
7	202,6	523
8	170	663
9	170	693

Tanto os dois combustores quanto o reator foram modelados utilizando o reator de Gibbs disponibilizado pelo Hysys®(disponíveis em outros simuladores de processo também). É um modelo de reator que visa calcular as concentrações no equilíbrio através da minimização da energia livre de Gibbs sujeito a restrições contidas na corrente de alimentação do modelo (Reator de Gibbs). Desta maneira, especificado as condições operacionais (T_{op}, P_{op},Q(de cada componente)) ele calculará os produtos de reação de acordo com as reações mais espontâneas possíveis.

Segundo Towler e Sinnott (2013)“os reatores de Gibbs são bastante práticos, quando se conhece as condições de equilíbrio, em particular para processos a altas temperaturas e cujas moléculas são simples”.

3.2 QUANTIFICAÇÃO DO PROBLEMA: VAZAMENTO E DISPERSÃO ATMOSFÉRICA

A dispersão atmosférica é um fenômeno que depende de diversas variáveis tais como: as propriedades meteorológicas, a quantidade e o tipo material a ser disperso. Adotar valores únicos para essas propriedades pode acarretar em erros grosseiros de avaliação (API, 2008).

As incertezas envolvidas no processo de dispersão atmosférica podem estar presentes nas seguintes etapas:

- Avaliação de quais materiais poderão ser dispersos na atmosfera;
- Dimensionamento das quantidades dos fluidos liberados, a através de modelos de descarga;
- E como o processo de dispersão atmosférico pode ser afetado pelas variáveis do ambiente de dispersão (variáveis meteorológicas, tipos de terrenos e vegetação).

3.2.1 Modelos de descarga

Os modelos de dispersão atmosférica, geralmente, não estimam a quantidade inicial de material confinado nos diversos tipos de equipamentos (reatores, separadores, tubulações), que vai se dispersar pelo ambiente.

Modelos de descarga são módulos cuja finalidade é estimar a vazão produzida, ou o tempo de vazamento, bem como propriedades termodinâmicas de um determinado cenário acidental (LOUVAR e CROWL, 2001).

Esses Modelos podem ser construídos através das equações fundamentais (equações de conservação), bem como através modelos empíricos e por consequência, específicos.

Vazamentos em sistemas gasosos pressurizados desempenham um papel importante em cenários acidentais de tal maneira que necessitam ser bem caracterizados, pois parte da energia devido à pressão é convertida em energia cinética. Desta maneira, propriedades como densidade, pressão e temperatura podem mudar de forma significativa (LOUVAR e CROWL, 2001).

Para sistemas de comportamento ideal, e considerando um escoamento isentrópico, a integração do balanço de energia pode resultar na equação da para vazão mássica, Eq. (13), ou na equação da vazão mássica máxima, Eq. (14) onde o escoamento é considerado crítico, ou seja, a velocidade do gás é a velocidade do som na mistura (LOUVAR e CROWL, 2001).

$$Q = C_d A P_{op} \sqrt{\frac{2g_c M}{RT_{op}} - \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P}{P_{op}} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P}{P_{op}} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} \right]} \quad (13)$$

$$Q = Q_{max} = C_d A P_{op} \sqrt{\frac{g_c \gamma M}{RT_{op}} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (14)$$

Onde:

- A Área do orifício
- C_d Coeficiente de descarga
- g_c Fator de conversão da lei de Newton
- M Massa molar
- P Pressão externa
- P_{op} Pressão de operação
- Q Vazão mássica
- Q_{max} Vazão mássica máxima
- R Constante universal dos gases
- T_{op} Temperatura operação
- γ Razão entre as capacidades caloríficas

A escolha entre as equações (13) e (14) dar-se por meio da equação (15):

$$\frac{P_{max}}{P_{op}} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (15)$$

Onde:

P_{max} Pressão máxima

Caso o valor da pressão externa, P , seja inferior à P_{max} será válida a equação (13), caso contrário será utilizada a equação (14).

3.2.1.1 *Quantificação de incertezas*

Para as variáveis operacionais é sabido que estas, embora possuam flutuações durante a operação do processo, devam permanecer em torno do valor de operação definido em projeto. Desta maneira, a distribuição de valores dessas variáveis pode ser aproximada por uma distribuição Normal.

Nas Equações (13) e (14) têm-se como variáveis cuja incerteza pode influenciar nos valores das vazões calculadas: a pressão operacional (P_{op}), temperatura operacional (T_{op}), a pressão externa (P), coeficiente de descarga (C_d) e a área do orifício (A). Salienta-se que neste trabalho o surgimento de orifícios está restrito exclusivamente a tubulações (vasos de pressão, bem como outros equipamentos presentes na unidade não estão em avaliação).

A sub-rotina utilizada no presente trabalho para o cálculo de funções de distribuição de probabilidade de perfil Normal é função *lhsnorm* disponível no Software Matlab®. Tal função para ser caracterizada necessita de, no mínimo, dois parâmetros, os quais são: média e covariância.

Assim as funções que representarão as incertezas associadas aos parâmetros operacionais são construídas da seguinte forma:

- Média igual ao valor operacional (Tabela 3)
- Covariância ajustada manualmente para que os valores produzidos diferissem em no máximo 10 % da média adotada.

A pressão externa onde está localizada a Refinaria Abreu e Lima foi considerada constante e igual à pressão ambiente ao nível do mar, a qual seja, 1 atm (101,325 kPa). Em outras palavras: não há incertezas referentes a esse valor.

A definição do valor do coeficiente de descarga, C_d , depende de fatores relacionados ao escoamento e a área do orifício. A coleta dessas informações torna-se impossível uma vez que a área do orifício o qual está associado ao tipo de corrosão que ocorrerá no equipamento e que por sua vez determinará a extensão do dano(API, 2011).

Devido à falta de conhecimento acerca dos diversos fatores que podem influenciar o coeficiente de descarga, este foi considerado como uma variável cuja incerteza é de natureza epistêmica. Louvar e Crow (2001) afirmam que os valores desta variável estão compreendidos entre 0,61 e 1,0.

Como a distribuição dos valores de C_d não é conhecida adotou-se a distribuição uniforme e que representada em ambiente Matlab® pela função *lhsdesign* cujo único parâmetro caracterizador é a faixa de valores.

A área do orifício é uma função de seu diâmetro, esse, por sua vez, influencia no tempo de vazamento, td , a ser definido (API, 2008). Esse então configurou como variável a ser analisada ao invés da área do orifício.

Os diâmetros dos possíveis orifícios bem como o tempo de vazamento podem ser obtidos através da norma API – 581(API, 2008), que classifica o primeiro com diferentes faixas de valores e frequências anuais, ambos de forma genérica,Tabela 4; já o tempo de vazamento está relacionado ao nível de segurança de uma determinada instalação e ao diâmetro do orifício.

Tabela 4. Dados sobre as classificações dos orifícios para tubulações (API, 2008).

Classificação do orifício	Diâmetro (cm)	Frequência (ocorrência/ano)
Pequeno	0-0,64	8x10 ⁻⁶
Médio	0,64 -5,1	2x10 ⁻⁵
Grande	>5,1 -15,24	2x10 ⁻⁶
Rutura	>15,24	6x10 ⁻⁷

Para determinar a quantidade de pontos para cada faixa de orifício, foi utilizada faixa de orifícios médio como referência, pois é aquela de maior frequência. Sendo os demais calculados como múltiplos diretos desta classificação, conforme mostram as Equações(16) -(19).

$$N_{pequeno} = \frac{f_{pequeno}}{f_{médio}} x N_{médio} \quad (16)$$

$$N_{grande} = \frac{f_{grande}}{f_{médio}} x N_{médio} \quad (17)$$

$$N_{ruptura} = \frac{f_{ruptura}}{f_{médio}} x N_{médio} \quad (18)$$

$$N_{total} = N_{pequeno} + N_{médio} + N_{grande} + N_{ruptura} \quad (19)$$

Onde:

f_{grande}	Frequência de ocorrência de orifícios grandes;
$f_{\text{médio}}$	Frequência de ocorrência de orifícios médios;
f_{pequeno}	Frequência de ocorrência de orifícios pequenos;
f_{ratura}	Frequência de ocorrência de ruturas de tubulações;
N_{grande}	Número de pontos para a curva Normal para orifícios grandes;
$N_{\text{médio}}$	Número de pontos para a curva Normal dos orifícios médios;
N_{pequeno}	Número de pontos para a curva Normal dos orifícios pequenos;
N_{ratura}	Número de pontos para a curva Normal dos casos de rutura;
N_{total}	Número total de pontos.

Para cada faixa de classificação de orifício foi construída uma curva Normal com média populacional (μ) igual ao centro do intervalo definido na Tabela 4 e com covariância definida manualmente para que não ocorra sobreposição de entre cada curva Normal.

Por fim, as curvas Normais para cada faixa de valores são somadas para se obter uma única curva de distribuição de probabilidades de valores para o diâmetro do orifício D_o e que represente todas as frequências contidas na Tabela 4. O formato resultante desta nova curva é apresentado na Figura 6.

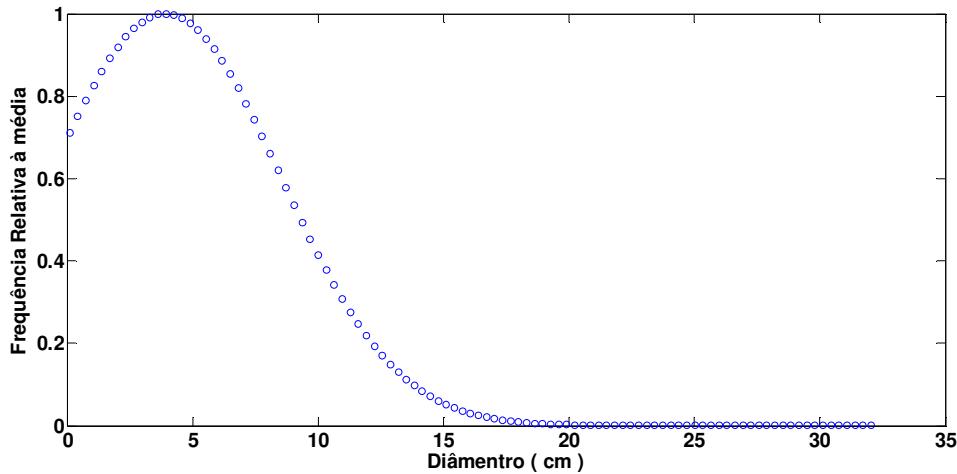


Figura 6. Distribuição Final para os diâmetros dos orifícios.

3.2.2 Modelos de Dispersão

A liberação e dispersão no ar de substâncias tóxicas estão presentes na maioria dos grandes acidentes industriais, e com potencial de gerar grandes tragédias humanas, como, por exemplo, o acidente de *Bhopal*- Índia (KHAN e ABBASI, 1999).

A modelagem da dispersão dos gases na atmosfera tem papel primordial na análise das consequências dos vazamentos tóxicos. Além disso, fatores como a complexidade do comportamento atmosférico e a dificuldade de quantificar-se as diversas propriedades relacionadas ao vazamento (tamanho inicial da nuvem de gás, taxa instantânea de vazamento, propriedades das misturas) transformam a etapa de modelagem numa grande fonte de incerteza.

Em geral, esta modelagem pode ser realizada por dois caminhos distintos a depender das propriedades dos gases. Para gases com densidade igual ou inferior a densidade do ar nas condições ambiente, pode ser adotado o modelo Gaussiano, que pode ser obtido através da resolução analítica da equação da difusão turbulenta descrita por (LAGAZI *et al.*, 2013) e (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O modelo de dispersão gaussiana possui essa denominação devido à semelhança dos perfis de concentração com as curvas gaussianas conforme Figura 7.E possuem as seguintes limitações:

- Não incorporam efeitos da mudança na direção e intensidade do vento;
- Não consideram efeitos de topografia
- Baseia-se em parâmetros empíricos que podem variar demasiadamente de acordo conforme características (topografia) da região do vazamento;

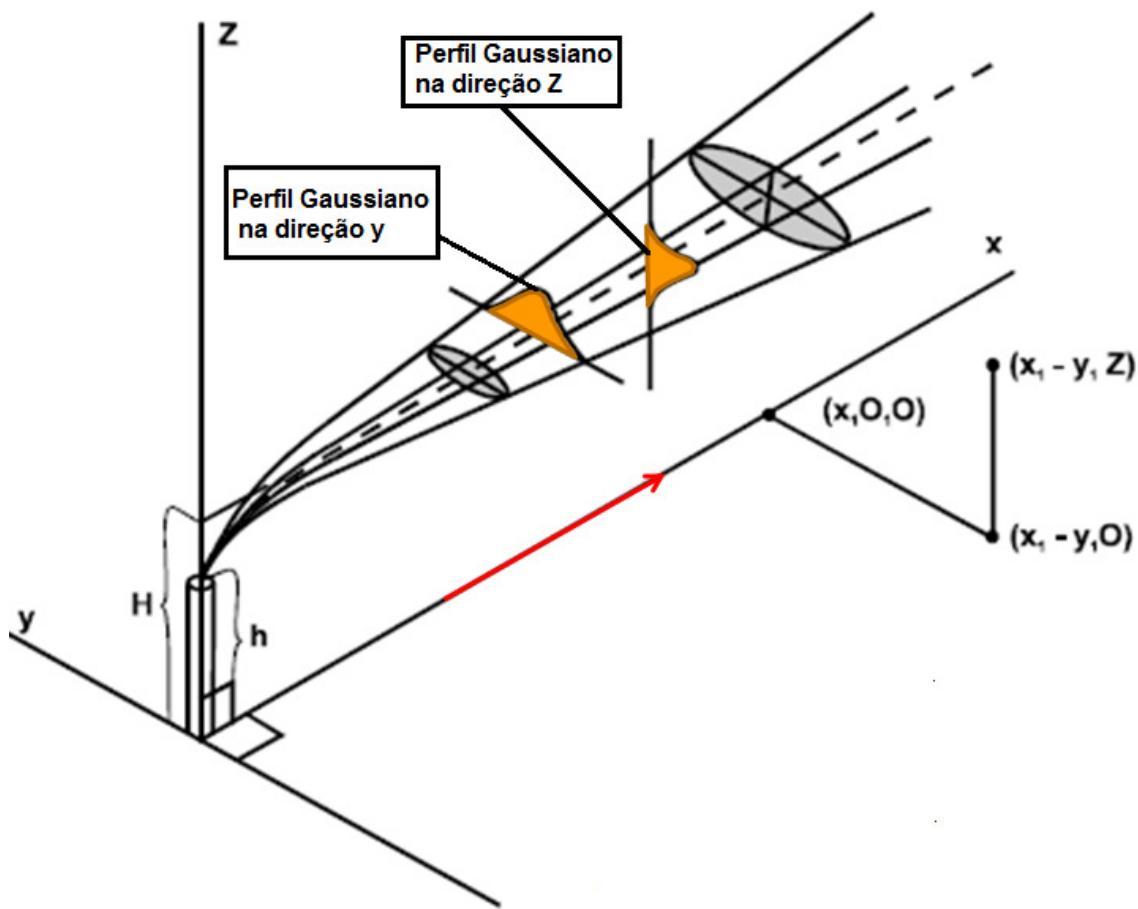


Figura 7. Modelo de dispersão Gaussiano (LAGAZI; MÉSZÁROS; GELYBÓ, 2013).

Existem quatro categorias em os modelos gaussianos não são adequados, ou seja, em que o gás liberado não possui um comportamento semelhante ao ar (BRITTER, 1989):

1. Gases com massa molar maior do que o ar;
2. Gases com massa molar inferior ao do ar, mas a baixa temperatura, que incrementa sua densidade;
3. Gases com formação de condensados, durante o vazamento;
4. Gases que reagem com água presente na atmosfera e que formam produtos pesados;

Para se avaliar qual tipo de modelo é o adequado, faz-se necessário considerar a proporção existente entre a densidade do ar e do gás ou mistura de gases, a vazão volumétrica de descarga, bem como as condições ambientais de onde ocorrerá o vazamento. Para este tipo de avaliação, usa-se, frequentemente o número de Richardson (CCPS, 1996; SCPICER e HAVENS, 1989).

O número de Richardson é definido como a razão entre a energia potencial devido à diferença de densidade entre a nuvem de gás e o ar e a energia cinética devido à turbulência do ambiente. Para vazamentos definidos como contínuos o número de Richardson é dado pela Equação (20), enquanto que para vazamentos considerados instantâneos é utilizada a Equação (21) (CCPS, 1996).

Número de Richardson para vazamento contínuo:

$$Ri_0 = \frac{g(\rho_{gas} - \rho_{ar})V_0}{\rho_{ar}u_*^3 D_o} \quad (20)$$

Número de Richardson para vazamentos instantâneos:

$$Ri_0 = \frac{g(\rho_{gas} - \rho_{ar})V_{i0}}{\rho_{ar}u_*^2 D_o^2} \quad (21)$$

Onde:

D_o Diâmetro do orifício

g	Aceleração da gravidade
R_{i0}	Número de Richardson inicial
V_0	Vazão volumétrica inicial
V_{i0}	Volume inicial de matéria liberada
u_x	Velocidade friccional
ρ_{ar}	Densidade do ar
ρ_{gas}	Densidade do gás

Na escolha de qual equação deve ser utilizada para o cálculo do número de Richardson, faz-se necessário considerar o tempo de vazamento, t_d , a velocidade do vento, u , e a distância onde se deseja avaliar os efeitos do vazamento, x , da seguinte maneira:

- $t_d > x/u$, vazamento contínuo: usa-se a Equação (20);
- $t_d < x/u$, vazamento instantâneo: usa-se a Equação (21);
- $t_d = x/u$, os duas equações devem ser utilizadas, escolhendo-se o caso de menor valor para o número de Richardson.

Os efeitos relativos à densidade do gás aumentam gradualmente de $R_{i0}=1,0$ até $R_{i0}=100$, contudo, como valor crítico foi escolhido número de Richardson igual a cinquenta (50) (CCPS, 1996), outros valores são apresentados por (SCPICER e HAVENS, 1989)

Uma vez definido que o problema não pode ser solucionado pelas equações para gases leves, devem-se utilizar modelos para simulação de dispersão de gases densos, por exemplo, o SLAB, que é de domínio público e é modelo escolhido para ser utilizado neste trabalho.

3.2.2.1 *Modelo SLAB*

Para simulação da dispersão atmosférica o presente trabalhou utilizou o modelo Slab uma vez que ele é adequado à gases densos. Gases esses que estão presentes na Unidade SNOX®. Outra vantagem do SLAB é que o seu código fonte é aberto, dando assim possibilidade ao usuário fazer adaptações ao problema em análise.

O SLAB é um modelo desenvolvido para dispersão de gases mais densos que o ar que incorpora jatos horizontais e verticais, bem como jatos de altas velocidades (DAI, 2004). Tornando-se, desta maneira, um modelo mais robusto.

No SLAB a dispersão atmosférica originada pelo vazamento é calculada pela resolução conjunta das equações de conservação da massa, momento, energia e equação de estado, que no caso, é utilizado modelo de gás ideal. A resolução dessas equações é realizada de dois modos diferentes, obviamente, exigindo dois diferentes grupos de equações.

No primeiro modo, denominado de modo pluma, todas as propriedades são calculas em modo estacionário, cuja única variável independente é a coordenada x . Este modo de cálculo é utilizado até uma distância x_{limite} onde metade da massa total foi liberada. A partir deste ponto o modelo muda a abordagem de resolução, passando então para o modo “puff”, onde a nuvem (com coordenada do centro de massa X_c inicialmente igual à x_{limite}) começa a se deslocar e o tempo é a única variável independente (ERMAK, 1990).

Embora em cada módulo de resolução somente exista uma variável independente, isso não implica que os resultados são apresentados em uma única dimensão. Para exibir o resultado nas demais coordenadas, o SLAB assume modelos de distribuição de concentração previamente definidos. Como resultado o SLAB informa as concentrações, em fração volumétrica ou ppm, em pontos predeterminados e a qualquer tempo, t , para um dado tempo de amostragem, t_{av} . As equações das concentrações para o modo pluma e modo “puff” são respectivamente as Equações (22) e (23).

Concentração no modo pluma:

$$C(x, y, z) = 2 \cdot 10^6 B h C(x) C_1(y, b, \beta) C_2(z, Zc, \sigma) \quad (22)$$

$$C(x) = \frac{M_a w(x)}{M_s + (M_a - M_s) * w(x)}; \quad C_1(y, b, \beta) = \frac{1}{4b} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{y+b}{\beta\sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{y-b}{\beta\sqrt{2}}\right) \right]$$

$$C_2(z, Z_c, \sigma) = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{(z-Z_c)^2}{2\sigma^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+Z_c)^2}{2\sigma^2}\right) \right]$$

Onde:

B Meia largura da nuvem de gás

B Parâmetro relacionado a largura e forma da nuvem de gás

H Altura da nuvem de gás em relação ao solo(z=0)

M_a Massa molar do ambiente (ar)

M_s Massa molar gás

W Fração mássica

X coordenada de interesse na direção do vento

Z Coordenada vertical de interesse

Z_c Meia altura da nuvem de gás

β Parâmetro relacionado distribuição de concentração na direção y

σ Parâmetro relacionado distribuição de concentração na direção z

Concentração no modo “puff”:

$$C(x, y, z, t) = 4 \cdot 10^6 B \cdot B_x(t) \cdot h \cdot C(x) \cdot C_1(y, b, \beta) \cdot C_2(z, Zc, \sigma) \cdot C_3(x - X_c, b_x, \beta_x) \quad (23)$$

$$C_3(x - X_c, B_x, \beta_x) = \frac{1}{4B_x} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x - X_c + B_x}{\beta_x \sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - X_c - B_x}{\beta_x \sqrt{2}}\right) \right]$$

Onde:

- X_c Coordenada do centro de massa da nuvem de gas em função do tempo
- B_x É a meia largura da nuvem em função do tempo
- β_x Parâmetro relacionado distribuição de concentração na direção y em função do tempo

Parâmetros como B_x , B , X_c , β_x , β e σ são calculadas através da resolução de equações diferenciais ordinárias relativas à conservação da massa, do momento, da energia (ERMAK, 1990) e não é objetivo do trabalho detalhar todas as Equações constituintes do SLAB.

3.2.3 Quantificação das incertezas

O SLAB possui ao todo 30 variáveis de entrada, contudo, aqui somente serão citadas àquelas que caracterizam o problema, ou seja, variáveis essenciais à reprodução do problema. Estas variáveis essenciais podem ser:

- De valor fixo, quando incerteza não for objeto de estudo deste trabalho;
- Variáveis aleatórias, representadas por funções de distribuição de probabilidades, quando for objeto de investigação deste trabalho.

Tabela5. Variáveis que estão incluídas na análise de sensibilidade do modelo de dispersão.

Variável	Representação	Valor ou tipo Distribuição de Prob.
Diâmetro do orifício (D_o)	Variável aleatória	Norma
Pressão ambiente (P)	Valor fixo	103,325 kPa
Pressão Operacional (P_{op})	Variável aleatória	Normal
Vazão (Q)	Variável aleatória	--
Umidade Relativa (Rh)	Variável aleatória	Normal
Estabilidade atmosférica (Stab)	Valor fixo	4
Temperatura ambiente (T_{amb})	Variável aleatória	Normal
Tempo de amostragem (t_{av})	Valor fixo	600 s
Duração do vazamento (t_d)	Variável aleatória	Normal
Velocidade do vento (u)	Variável aleatória	Normal
Rugosidade do Terreno (Z_0)	Valor fixo	9
Altura do observador (Z_p)	Valor fixo	1,70 m

As variáveis D_o , P_{op} , foram definidas na seção 3.2.1 contudo são também variáveis de entrada do SLAB. A vazão mássica também é uma variável aleatória, mas que é função de D_o , P_{op} , T_{op} , C_d que também são variáveis aleatórias com diferentes funções de probabilidade, e por isso, o tipo de distribuição de probabilidade de Q não é citado na Tabela5.

A variável Stab define para o SLAB a classificação, quanto à estabilidade, da atmosfera. O valor 4 representa a categoria neutra (ERMAK, 1990).

O tempo de amostragem foi definido como 600 s (10 min), pois é esse o tempo de referência adotado para avaliação da exposição através da comparação entre os resultados produzidos pelas simulações conjuntas do modelo de descarga – SLAB e os parâmetros AEGLs.

A rugosidade do terreno (Z_0) foi definida como fixa, pois o terreno onde foram avaliadas as concentrações é conhecido. O valor de Z_0 igual nove (9) significa que neste terreno possui plantações de até 60 cm de altura(ERMAK, 1990).

Do ponto de vista espacial os resultados referentes à dispersão foram calculados para um receptor com estatura de 1,70 m, que é a estatura média de brasileiro adulto (IBGE, 2009) e nas distâncias de 100, 500 e 1600 m a partir da fonte de vazamento. Estas distâncias visam representar as concentrações para aqueles que trabalham nas imediações da planta (100 m); um ponto de interesse na direção do continente com adensamento populacional relevante e nesse caso foi escolhido o IFPE – campus Ipojuca (1600 m), e um ponto intermediário para avaliar possíveis mudanças de propriedades (500 m).

Os dados referentes à velocidade do vento (u), temperatura ambiente (T_{amb}) e umidade relativa (Rh) foram fornecidos pela Agência Pernambucana de Águas e Clima - APAC, coletados na estação Meteorológica de do Porto de Suape em Ipojuca–PE, a uma altura de 10 m e são referentes ao ano de 2014.

Por tratar-se de dados de propriedades da natureza a tendência é que curvas normais seja uma boa representação para distribuição de probabilidades de valores desses dados. Logo foram calculadas as médias, e ajustadas às covariâncias manualmente para que fosse possível a reprodução de todo o intervalo de dados pela função *lhsnorm* do Matlab®. Estes dados necessários às curvas normais estão compilados na Tabela 6:

Tabela 6.Parâmetros Caracterizadores para curva Normal(*lhsnom*) das variáveis meteorológicas.

Variável	Média (μ)	Covariância
Velocidade do vento (m/s)	2,94	1,43
Temperatura ambiente (K)	300	278
Umidade Relativa do AR	74	100

Apesar de a pressão ambiente ser uma variável meteorológica, esta já foi descrita como constante na seção 3.2.1

Como um dos parâmetros que determinam o tempo de vazamento, td , é o diâmetro do orifício, para valores próximos ao valor de maior frequência da

Figura 6 têm-se, de acordo com API - 581 - (2008), que a duração média do vazamento é de 1800 s. Desta forma foi produzida a curva Normal exibida na Figura 8.

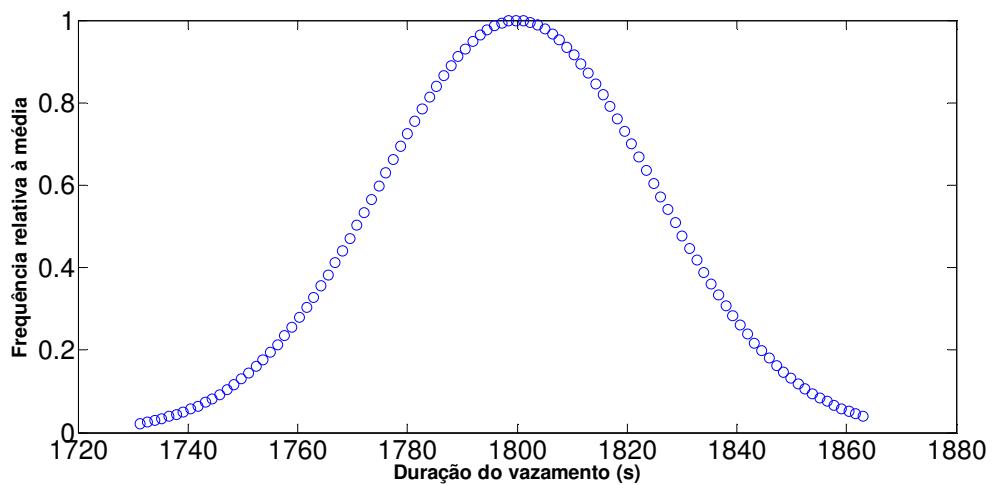


Figura 8. Curva normal do Tempo de Vazamento.

3.3 SIMULAÇÃO DOS MODELOS

A simulação dos modelos possuirá três finalidades básicas: análise de sensibilidade dos parâmetros; determinação do tamanho da amostra ótima para cada variável; e construção das curvas de probabilidades para os resultados de concentração produzidos pelo SLAB.

Em todas as simulações com SLAB não foram consideradas possíveis reações químicas entre os compostos cujo vazamento fora simulado e qualquer outro composto presente na atmosfera.

A implementação do modelo de descarga foi realizada em ambiente Matlab® devido à simplicidade do mesmo, enquanto que o modelo SLAB possui o seu código fonte disponibilizado em Fortran. Neste trabalho o formato de saída de dados do SLAB foi adaptado, e o código recompilado, para melhor integração como ambiente Matlab®.

3.3.1 Número de Richardson

Embora o SLAB se adeque tanto a gases mais densos quanto para gases menos densos que o ar o número de Richardson foi calculado para se avaliar em que região (gases mais densos que o ar ou não) os cenários estariam. E assim, disponibilizar dados, para a literatura, referente ao comportamento do modelo para os diferentes gases.

Como as correntes de gases simuladas são misturas gasosas e o número de Richardson definido pelas Equações (20) e (21) é para um gás puro e o ar, o diâmetro de um vazamento das correntes simuladas no Hysys não deve ser utilizado diretamente nas Equações de Richardson, pois esse diâmetro seria maior do que aquele necessário para produzir um vazamento de um gás puro (o gás de interesse) na mesma quantidade em que esse gás está presente na mistura gasosa vazada.

O procedimento consiste em calcular, numericamente, um diâmetro que satisfaça Equação(24):

$$f(D_o) = g(D_o, Top, Pop \dots) - wQ = 0 \quad (24)$$

Onde:

W	Fração mássica do gás
$g(D_o, Top, Pop \dots)$	Eq. (13) ou (14)
Q	Vazão totalda mistura gasosa calculada, kg/s

3.3.2 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi aplicada aos modelos de descarga e dispersão utilizando a decomposição das variâncias. Os termos contidos nas Equações (10) e (11)que necessariamente passam pela resolução de integrais, foram resolvidas numericamente de acordo com as técnicas desenvolvidas por(HOMMA, SALTELLI, 1996;SALTELLI *et al.*, 2010).A metodologia utilizada está descritas a seguir:

- São sorteadas duas matrizes (A e B), - de tamanho p x n, onde p é o número de variáveis em análise e n o tamanho da amostra (o número de pontos que é o mesmo para cada variável) - através de Métodos de Monte Carlo;
- Outras duas matrizes secundárias são obtidas a partir de A e B: a matriz A_B^i , onde a i-ésima coluna de B é substituia i-ésima coluna de A, ou B_A^i com raciocínio análogo;
- Integração numérica, a partir das quatro matrizes definidas anteriormente, com as Equações (25), (26), (27) e (28):

$$V_{xi} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n f(B)_j [f(A_B^i)_j - f(A)_j] \quad (25)$$

$$E_{X \sim i} = \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^n [f(A)_j - f(A_B^i)_j]^2 \quad (26)$$

$$V = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n f(A)_j^2 - f_0^2 \quad (27)$$

$$f_0^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n f(A)_j f(B)_j \quad (28)$$

Onde:

f é a função problema, a qual no presente trabalho é o acoplamento dos modelos de descarga e de dispersão.

O presente trabalho substituiu o método tradicional de Monte Carlo, pela sua variante, o *Latin Hypercube*, fim de reduzir os tempos computacionais e o tamanho das amostras a serem calculadas.

De forma geral: quanto maior o parâmetro S_{Ti} para uma determinada variável, mais influência ela exerceirá sobre a variabilidade dos resultados finais, e por conseguinte, maior será sua suscetibilidade às incertezas avaliadas.

As análises de sensibilidades foram aplicadas para todos os casos em que os valores em ppm de certo componente ainda dentro das tubulações superem, no mínimo, o valor de corte AEGL-2 -10 min. Os valores AEGLs 1,2 e 3 -10 min estão contidos na Tabela 1.

3.3.3 Dimensionamento das Amostras

Todas as variáveis que foram convertidas em variáveis aleatórias necessitam de um conjunto mínimo de pontos que caracterizem, ao máximo, a faixa de possíveis valores que essas variáveis podem assumir. Esse número

“n”de pontos, comumente chamado de “tamanho da amostra” ao longo do trabalho, foi definido de acordo com a Equação (9).

O nível de confiança adotado foi de 90% e um erro tolerável equivalente a 10% da média dos resultados. Desta maneira a Equação (9), torna-se:

$$n = \left(\frac{1,645\sigma}{0,10\mu} \right)^2 \quad (29)$$

Onde:

μ , é a média de todas as concentrações de um dado conjunto de simulações (uma amostra inicial);

σ , é o desvio padrão das concentrações em relação a média.

Sabe-se que, μ e σ , são parâmetros populacionais e desconhecidos. Segundo Amsterdam (2004) e Ata (2006) esses parâmetros podem ser estimados utilizando uma amostra de tamanho inicial previamente definido, onde é calculada a média amostral \bar{x}_m e o desvio amostral s^2 referente aos resultados x_i . Assim, estes parâmetros amostrais podem ser considerados aproximações dos parâmetros populacionais.

A aproximação entre os parâmetros populacionais e amostrais será melhor quanto maior for o tamanho “m” inicial das amostras, como mostram as Equações (30) e (31).

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (\bar{x}_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i) = \mu \quad (30)$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (s^2_m = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x}_m)^2) = \sigma^2 \quad (31)$$

O procedimento utilizado na construção do tamanho da amostra para cada variável consistiu em aproximações com amostras iniciais de tamanho 50, sendo repetido “N” vezes e com tamanho final (variável “n”) das amostras iguais a Mediana das “N” repetições.

Para a variável que estava em dimensionamento, foi sorteado um número inicial de pontos (50), enquanto que as demais estavam fixadas em seu valor médio.

A quantidade de Simulação “N” também não pode ser previamente definida, desta maneira essa quantidade é quantidade de simulações necessária para que haja convergências entre os valores dos parâmetros estatísticos: Média e Mediana do tamanho da amostra. Garantindo assim uma distribuição simétrica dos resultados obtidos.

As simulações do dimensionamento das variáveis foram baseadas nos resultados da análise de sensibilidade, e foram aplicadas para nos três pontos de observação definidos (100 m, 500 m e 1600 m).

3.3.4 Curvas de distribuição de probabilidades para as concentrações

Uma vez detectada que há incertezas relevantes para uma determinada variável, os resultados das simulações contendo esta variável não mais adequadamente representados forma determinística. A representação por curvas cumulativas de distribuição de probabilidade, torna-se mais adequada e por isso foram escolhidas.

A construção das curvas de distribuição de probabilidade teve como função primordial representar a probabilidade da ocorrência de certo efeito adverso representado pelos valores AEGL(Acute exposure Guideline Levels) ou em tradução livre “Nível de exposição Aguda”.

As curvas seguem o Nível 6 definido por Paté-cornell(1996), onde a variável considerada como de incerteza epistêmica foi o coeficiente de descarga, C_d , sendo as demais variáveis consideradas como de incertezas aleatórias. Assim, foi obtida uma quantidade de curvas igual ao tamanho da

amostra para a variável C_d definido no dimensionamento da amostra de cada caso simulado.

O procedimento para cada curva de distribuição de probabilidade (cada valor de C_d) consistiu em:

1. Para cada curva construir intervalos igualmente espaçados em um valor igual razão entre a diferença entre a concentração máxima e mínima e a quantidade de intervalos desejados;
2. Contabilizar a frequência de ocorrência de resultados dentro de cada intervalo;
3. Dividir as frequências calculadas para todos os intervalos pelo número total de simulação, convertendo assim as frequências em probabilidades de ocorrência;
4. Somar essas probabilidades na ordem dos intervalos de menores concentrações para maiores concentração, obtendo uma curva cumulativa.

As curvas cumulativas foram comparadas com os valores AEGL-1 e AEGL -2 representados por retas verticais de coordenadas xy (valor AEGL-1, 0) e (valor AEGL-2, 0) ambos referentes a um tempo de exposição de 10 minutos. A interseção dessas retas com as curvas cumulativas fornece a probabilidade de ocorrência destes valores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO SNOX®

Na Tabela 7 condições de alimentação e de saída bem como as conversões obtidas nos combustores 1 e 2 (representados respectivamente por (1) e (2)), adotando-se o modelo de Reator de Gibbs para representá-los.

Percebe-se que para o Combustor 1 todas as conversões são próximas ou iguais a conversão total. Já para o combustor 2, a conversão total somente ocorre para amônia, enquanto que para o sulfeto de hidrogênio ela foi em torno de 0,10%. A diferença entre os resultados dar-se pela diferença de temperatura de operação dos combustores, as quais são 1300 °C e 500 °C para os combustores 1 e 2 respectivamente.

Tabela 7. Reações ocorridas nos combustores(fornos) segundo o modelo de Gibbs. 'continua'

Componente (corrente)	Vazão-Entrada (kg/h)	Vazão Saída (kg/h)	Conversão (%)
CH ₄ (1)	50586	10 ⁻⁸	100
CH ₄ (2)	50546	10 ⁻⁵	100
H ₂ S(1)	3890	23	99,4
H ₂ S(2)	1353	1352	0,10
SO ₂ (1)	0	7270	-
SO ₂ (2)	0	2	-
SO ₃ (1)	0	3x10 ⁻²	-
SO ₃ (2)	0	10 ⁻¹⁰	-
NH ₃ (1)	953	2x10 ⁻²	~100
NH ₃ (2)	953	6x10 ⁻²	~100

Tabela 7. ‘Continuação’

Componente	Vazão- Entrada (kg/h)	Vazão Saída (kg/h)	Conversão (%)
N ₂ (1)	5,63x10 ⁵	5,64x10 ⁵	---
N ₂ (2)	6,96x10 ⁵	6,97x10 ⁵	---
NO (1)	0	0	-
NO (2)	0	0	-
NO ₂ (1)	0	0	-
NO ₂ (2)	0	0	-

A formação dos compostos SO₂ e SO₃ deve-se ao fato das reações de combustão do H₂S, que ocorre em ambos os combustores e em maior intensidade no combustor 1. O baixo valor das concentrações para o SO₃ é um indicativo que, nessas condições operacionais, esta reação, referente àquelas que podem decorrer da combustão do H₂S, não é a reação principal.

Raciocínio análogo pode ser aplicado às reações da NH₃ onde a reação principal é a de formação de N₂.

Na Tabela 8 têm-se as reações e conversões obtidas através do modelo de reator de Gibbs para o reator catalítico.

Nota-se que há eliminação completa da amônia, dióxido de Nitrogênio e do sulfeto de hidrogênio no reator catalítico. Para SO₂ foi obtida uma conversão de 96% enquanto que para o NO₂ foi obtida uma conversão de aproximadamente 100%. *A priori*, o valor de conversão obtido para o SO₂ está de acordo com aquele reportado pela detentora das patentes do processo SNOX®(TOPSØE, 2006). Já a conversão obtida para o NO₂ (tomando como base que ele é o NO_x, devido à baixa formação de NO) obtida está um pouco acima daquela reportado, a qual é de 90 - 96%. Vale salientar que o reator de Gibbs informa a conversão máxima, do ponto de vista das condições termodinâmicas, e não estão inclusos neste modelo fatores que podem reduzir a eficiência do processo.

Tabela 8 – Reações ocorridas no reator catalítico segundo o modelo de Reator de Gibbs.

Componente	Vazão - Entrada (kg/h)	Vazão - Saída (kg/h)	Conversão (%)
H ₂ S	1375	0	100
H ₂ SO ₄	2,6x10 ⁻⁶	4219	
SO ₂	10553	464	96
SO ₃	3,6x10 ⁻²	12393	
NH ₃	100	0	100
NO ₂	711,5	5x10 ⁻²	100
NO	0,50	0,20	60
N ₂	4,189x10 ⁶	4,191x10 ⁶	---

Na Tabela 9 têm-se as menores concentrações não nulas para os principais componentes bem como os valores AEGL – 2 para um tempo de exposição de 10 min (as demais correntes e concentrações estão compiladas na Tabela 23 do Apêndice A). Os valores foram convertidos para ppm por ser essa a unidade padrão quando se trata de níveis de exposição.

Tabela 9. Menor concentração em ppm para cada componente.

Componente	Concentração	AEGL – 2	Corrente
SO ₂	2552	0,75	5
SO ₃	300	3,3	7
H ₂ S	53161	41	6
NO ₂	700	20	8
NH ₃	413400	60	2

Percebe-se que todos os componentes de interesse estão em valores superiores ao AEGL – 2 para um tempo de exposição de 10 min. Logo, todas as correntes que contenha tais componentes serão alvos de análise das demais etapas deste trabalho. Esses casos estão compilados na Tabela 10.

Tabela 10. Casos a serem simulados.

Componente	Correntes
SO ₂	4,6,7 e 8
SO ₃	9
H ₂ S	1,2, 5 e 7
NO ₂	4,7,8
NH ₃	2, Corrente NH ₃

4.2 SIMULAÇÃO DOS MODELOS

Muito embora gases com massa molar maior do que a do ar (29 g/mol) caracterize que determinado gás seja relativamente mais pesado, ao vazair e se misturar com a massa de ar do ambiente, o gás pode apresentar comportamento, em termos de flutuabilidade, semelhante ao ar e logo é recomendável que os modelos para “gases leves” sejam utilizados, por serem modelos mais simples. Para solução desta caracterização foi utilizado o número de Richardson.

Na Tabela 11, têm-se a percentagem de casos em que o critério que faz uso do número de Richardson é atendido. É perceptível que o percentual dos casos que atendem ao critério do valor de Richardson é baixo, excetuando-se para o SO₃e NH₃.

Tabela 11. Percentagem de casos simulados que atendem ao critério do número de Richardson.

Componente	Densidade (kg/m ³)*	% de casos Roi>50
H ₂ S	1,36	9%
NO ₂	2,62	20%
SO ₂	2,67	21%
NH ₃	0,78	52%
SO ₃	1,92	67%

*Densidade calculada a 1 atm, e 25 °C.

Tal fato demonstra que para gases com densidade muito maior que a do ar (1,18 kg/m³), por exemplo, SO₂ e NO₂, podem eventualmente cair numa faixa de comportamento de gases menos densos que o ar, o que não acarretaria na utilização obrigatória de modelos para gases densos. O caso contrário também é verdadeiro, gases com densidade inferior a densidade do ar podem possuir comportamentos de gases pesados, como no caso do NH₃.

Por possuir a possibilidade de simular ambos os comportamentos (ERMAK, 1990), os resultados compilados na Tabela 11 demonstram que a escolha SLAB como modelo de dispersão é adequada.

Com a finalidade de se observar a variabilidade do N° de Richardson associado a algumas incertezas específicas como a intensidade do vento, o diâmetro do orifício, e ao coeficiente de descarga, e verificar se algumas dessas incertezas teriam a capacidade, isoladamente, de produzir N° de Richardson > 50, foram construídas Figuras de 12 a 14.

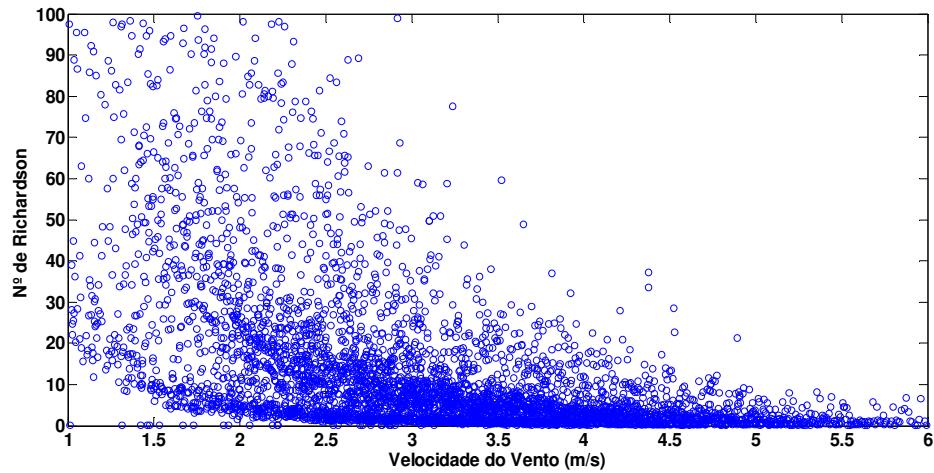


Figura 9. Nº de Richardson versus Velocidade do Vento (SO₂ – Corrente 6).

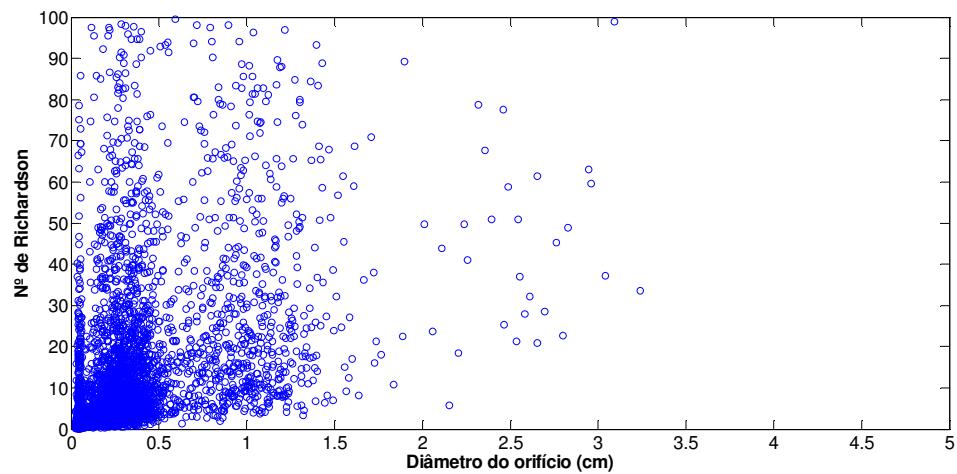


Figura 10. Nºde Richardson versus Diâmetro do orifício(SO₂- Corrente 6).

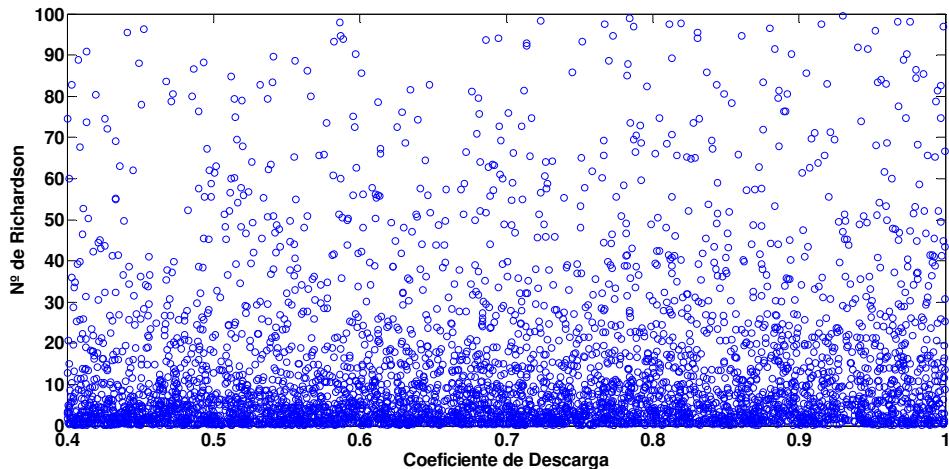


Figura 11. Nº de Richardson versus Coeficiente de Descarga (SO_2 – Corrente 6).

É nítido que para um mesmo valor de uma variável, qualquer que seja ela, têm-se diferentes valores do Nº de Richardson, uma vez que há presença de incertezas o que dificulta a previsão de quais valores de quais variáveis podem conduzir ao caso de gases densos. E, sendo assim, praticamente impossível prever, o comportamento da nuvem de gás a ser formada e, por conseguinte, o modelo ideal de dispersão.

Essa imprevisibilidade sobre em que caso de comportamento o gás irá adotar quando da ocorrência de vazamentos na presença de intercerezas, vem a corroborá com a escolha do SLAB.

4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade foi aplicada a ambos os modelos (dispersão e descarga), utilizando os mesmos procedimentos, a única diferença residiu no fato de que para o modelo de descarga foi adotado amostras de tamanho 1500 para cada variável por ser um modelo mais simples. Já no modelo de dispersão cada conjunto amostral possuem um tamanho de 10.000.

4.3.1 Modelo de descarga

Inicialmente foram realizadas análises de sensibilidade para o modelo de descarga a fim de verificar a influência dos parâmetros do referido modelo, os quais são: C_d , D_o , P_{op} , e T_{op}

Cada caso (componente e corrente) foi simulado cem (100) vezes com conjunto amostral de tamanho 1500. Os valores médios (μ) das quatro variáveis analisadas bem como os desvios padrão (σ) estão contidos nas Tabelas 12 a 16.

Tabela 12. Valores para o S_{Ti} em todos os casos envolvendo SO₂.

Componente	Corrente	Variável	μ	σ
SO ₂	4	D_o	0,78	0,12
SO ₂	6	D_o	0,77	0,094
SO ₂	7	D_o	0,77	0,12
SO ₂	8	D_o	0,79	0,13
SO ₂	4	C_d	0,24	0,086
SO ₂	6	C_d	0,24	0,094
SO ₂	7	C_d	0,24	0,086
SO ₂	8	C_d	0,25	0,089
SO ₂	4	P_{op}	0,047	0,034
SO ₂	6	P_{op}	0,046	0,039
SO ₂	7	P_{op}	0,047	0,034
SO ₂	8	P_{op}	0,047	0,036
SO ₂	4	T_{op}	$1,9 \times 10^{-4}$	0,0020
SO ₂	6	T_{op}	$1,1 \times 10^{-4}$	0,0015
SO ₂	7	T_{op}	$1,9 \times 10^{-4}$	0,0021
SO ₂	8	T_{op}	$1,9 \times 10^{-4}$	0,0020

Tabela 13. Valores para o S_{Ti} em todos os casos envolvendo H₂S.

Componente	Corrente	Variável	μ	σ
H ₂ S	1	D _o	0,78	0,11
H ₂ S	2	D _o	0,77	0,11
H ₂ S	5	D _o	0,77	0,12
H ₂ S	7	D _o	0,78	0,12
H ₂ S	1	C _d	0,24	0,085
H ₂ S	2	C _d	0,24	0,095
H ₂ S	5	C _d	0,25	0,087
H ₂ S	7	C _d	0,24	0,086
H ₂ S	1	P _{op}	0,047	0,037
H ₂ S	2	P _{op}	0,047	0,033
H ₂ S	5	P _{op}	0,047	0,032
H ₂ S	7	P _{op}	0,047	0,034
H ₂ S	1	T _{op}	$8,7 \times 10^{-5}$	0,0013
H ₂ S	2	T _{op}	$8,7 \times 10^{-5}$	0,0014
H ₂ S	5	T _{op}	$1,7 \times 10^{-5}$	0,0022
H ₂ S	7	T _{op}	$1,9 \times 10^{-4}$	0,0021

Tabela 14. Valores para o S_{Ti} em todos os casos envolvendo SO₃.

Componente	Corrente	Variável	μ	σ
SO ₃	9	D _o	0,77	0,084
SO ₃	9	C _d	0,24	0,036
SO ₃	9	P _{op}	0,048	$7,2 \times 10^{-3}$
SO ₃	9	T _{op}	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-5}$

Tabela 15. Valores para o S_{Ti} em todos os casos envolvendo NO₂.

Componente	Corrente	Variável	μ	σ
NO ₂	4	D _o	0,77	0,084
NO ₂	7	D _o	0,79	0,19
NO ₂	8	D _o	0,79	0,16
NO ₂	4	C _d	0,25	0,036
NO ₂	7	C _d	0,26	0,074
NO ₂	8	C _d	0,25	0,067
NO ₂	4	P _{op}	0,047	0,0080
NO ₂	7	P _{op}	0,047	0,012
NO ₂	8	P _{op}	0,05	0,019
NO ₂	4	T _{op}	1,87x10 ⁻⁵	2,8x10 ⁻⁵
NO ₂	7	T _{op}	2x10 ⁻⁴	4,8x10 ⁻⁵
NO ₂	8	T _{op}	2x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁵

Tabela 16. Valores para o S_{Ti}em todos os casos envolvendo NH₃.

Componente	Corrente	Variável	μ	σ
NH ₃	NH ₃	D _o	0,79	0,082
NH ₃	2	D _o	0,77	0,15
NH ₃	NH ₃	C _d	0,25	0,033
NH ₃	2	C _d	0,24	0,058
NH ₃	NH ₃	P _{op}	0,047	0,0067
NH ₃	2	P _{op}	0,045	0,012
NH ₃	NH ₃	T _{op}	1,87x10 ⁻⁵	2,8x10 ⁻⁵
NH ₃	2	T _{op}	1x10 ⁻⁴	2,1x10 ⁻⁵

Percebe-se que independentemente da corrente (que possuem características operacionais diferentes entre si) e dos componentes, uma mesma variável possui o mesmo grau de importância em todos os casos

analisados. Em outras palavras: variáveis relacionadas à operação (P_{op}, T_{op}) quando comparadas aquelas ao orifício de vazamento (C_d e D_o) possuem importância reduzida.

Diante dos resultados obtidos tem-se a seguinte classificação geral de importância: Diâmetro do orifício > Coeficiente de descarga > Pressão de Operação > Temperatura de Operação.

Percebe-se ainda que os valores para o S_T relacionados à temperatura de operação são tão baixos que indicam que esta variável, dentro das faixas de operação, não possui efeitos indiretos ou diretos sobre as vazões produzidas. Tal fato garante que as incertezas relacionadas a essa variável são desprezíveis para os casos analisados e pode ser utilizado, no modelo de descarga, quer seja seu valor igual à média, caso haja algum conjunto de dados coletados, quer seja seu valor de projeto.

4.3.2 Modelo de dispersão

A análise de sensibilidade para o modelo de dispersão aplica-se a mesma técnica utilizada para o modelo de descarga: a decomposição de variâncias. A diferença nesta seção consiste na análise em três pontos 100, 500 e 1600 m ao longo da linha central (coordenada x) de dispersão dos gases. As variáveis analisadas são: C_d , D_o , P_{op} , Q , Rh , T_{amb} e u (Tabela 5).

Nesta seção não serão apresentadas todas as curvas de distribuição de probabilidades produzidas para cada componente devido a semelhança entre si e que gerariam comentários redundantes. Desta forma, escolheu-se, para cada componente, aquela que seria de alguma forma mais representativa.

A determinação do tamanho da amostra faz uso das mesmas variáveis que foram utilizadas na análise de sensibilidade através da técnica de decomposição da variância, com a diferença de que aquelas variáveis consideradas significativas foram representadas através de funções de distribuição de probabilidade, enquanto que as demais foram representadas por valores fixos iguais aos seus respectivos valores médios.

4.3.2.1 Dióxido de Enxofre

Das Figuras 15a a 17 têm-se os resultados da análise de sensibilidade aplicada a um vazamento oriundo da corrente 4 considerando-se somente o dióxido de enxofre. Os demais gráficos para o SO₂ contido nas outras correntes foram omitidos por apresentarem aspecto semelhante. Contudo, todos os parâmetros relativos à análise de sensibilidade que foram calculados estão contidos no Apêndice C.

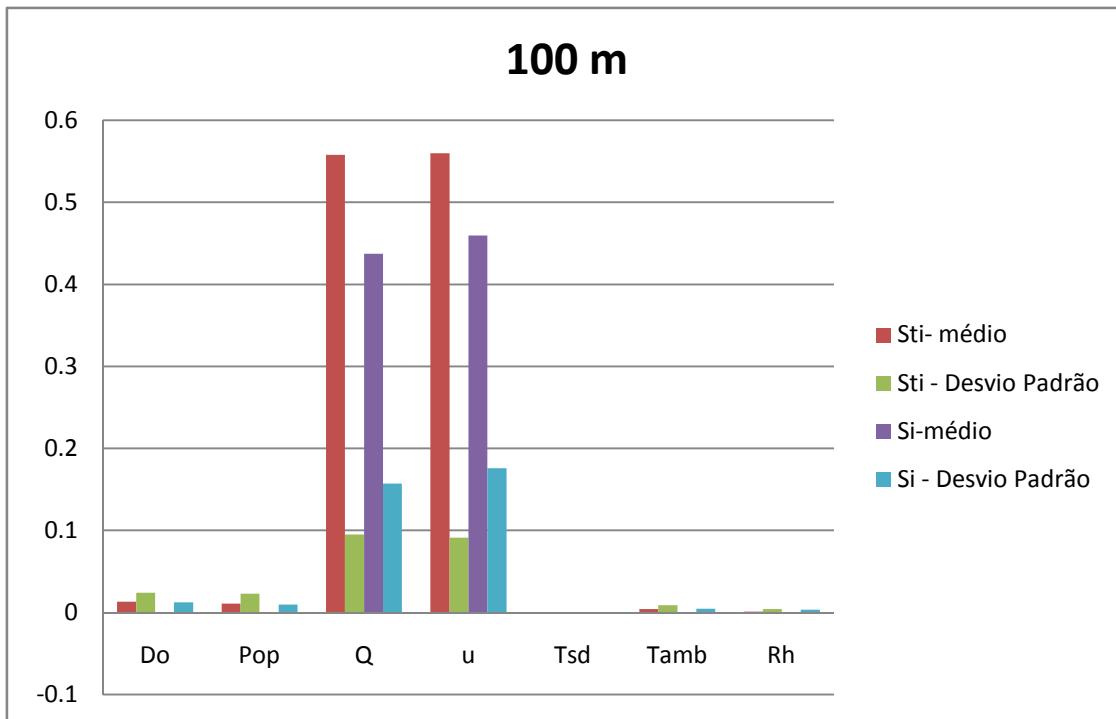


Figura 12. Análise de sensibilidade para o SO₂ – corrente 4, a 100 m do vazamento.

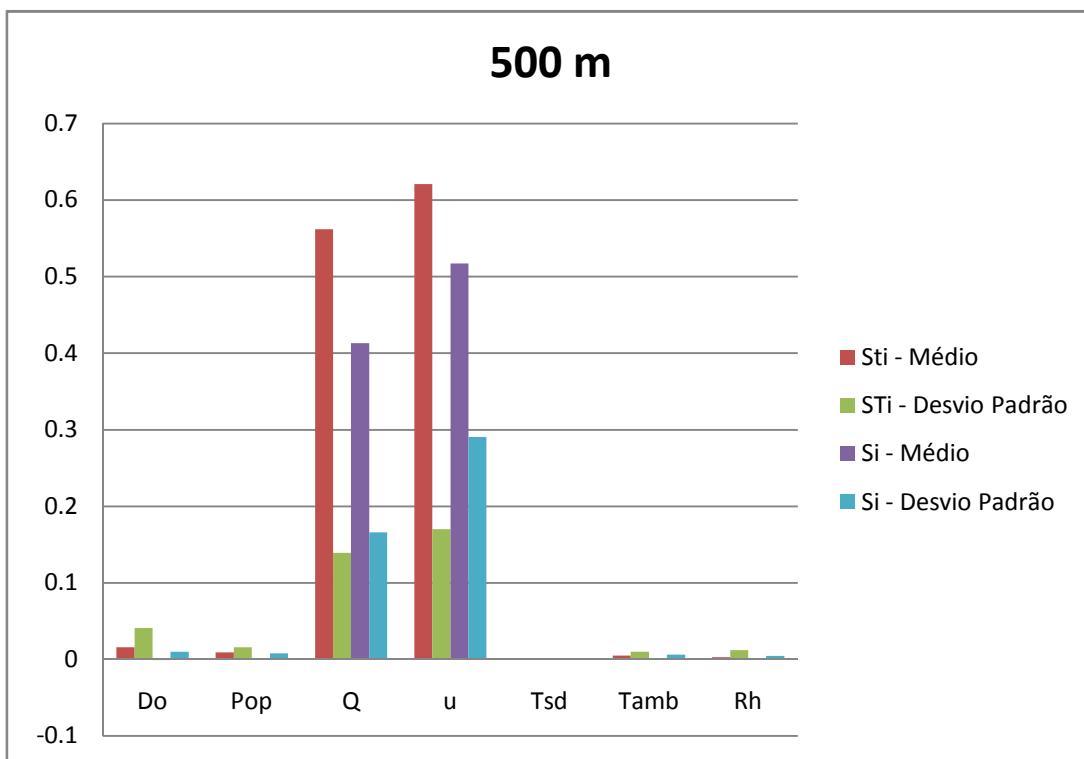


Figura 13. Análise de sensibilidade para o SO₂ – corrente 4, a 500 m do vazamento.

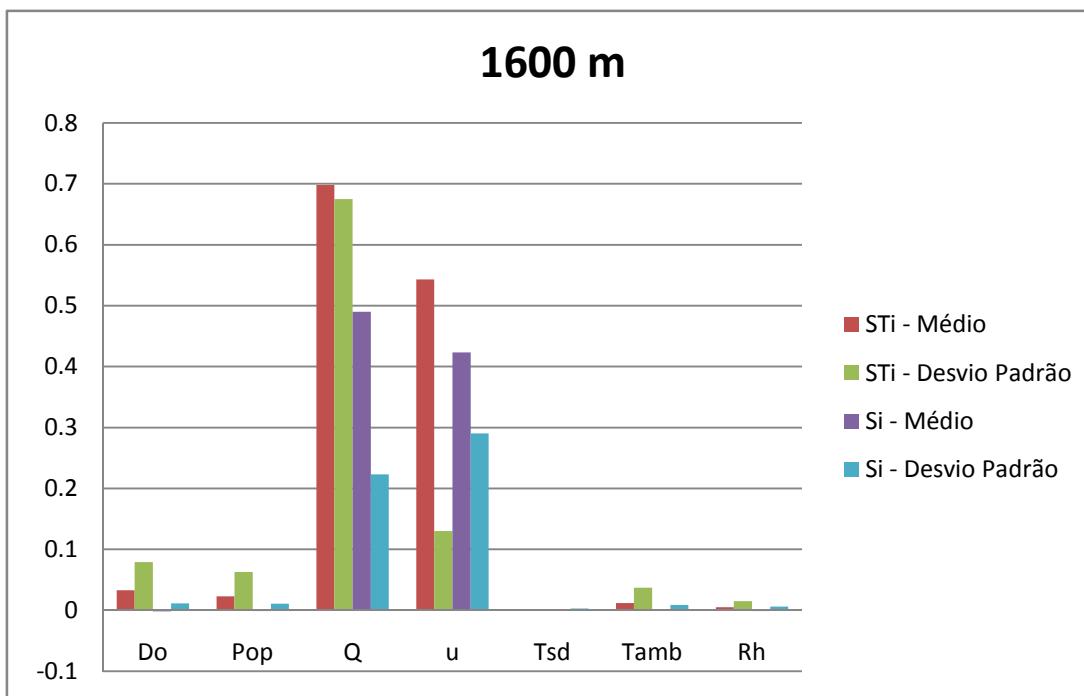


Figura 14. Análise de sensibilidade para o SO₂ –corrente4, a 1600 m do vazamento.

Percebe-se que nas proximidades do vazamento 100 m(Figura 12), independentemente, se a análise é realizada do ponto de vista do índice total (S_{Ti}) ou do índice principal (S_i), que os parâmetros mais influentes – embora com a mesma magnitude – são: a intensidade dos ventos e vazão liberada durante o vazamento.

Aparentemente, esta igualdade não é observada a 500 m (Figura 13) ou 1600 m (Figura 14), onde a vazão (Q) seria então o parâmetro de maior importância, conforme demonstram as Tabelas referentes à análise de sensibilidade e que estão contidas no Apêndice B (Tabela 24,Tabela 25,Tabela 26,Tabela 27).

Negligenciar que o S_{Ti} é uma média obtida de 100 diferentes conjuntos amostrais, conduziria a aceitação, facilmente,da superioridade da vazão em relação a intensidade do vento, contudo, quando ao ser levado em consideração o desvio padrão obtido nesta distância, para o S_{Ti} da vazão, observa-se, exclusivamente para a corrente 4, que este tem quase a mesma magnitude da média($\mu \approx 0,70$, $\sigma \approx 0,68$), o que indica grande dispersão dos dados o que impossibilita assumir-se qualquer posicionamento sobre este valor médio.

DasFiguras 18 a 20 têm-se os valores médios calculado para o S_{Ti} em todas as correntes, representadas pelos respectivos números,e com o desvio padrão representado pela barra de erro (\pm) nas três distâncias analisadas.

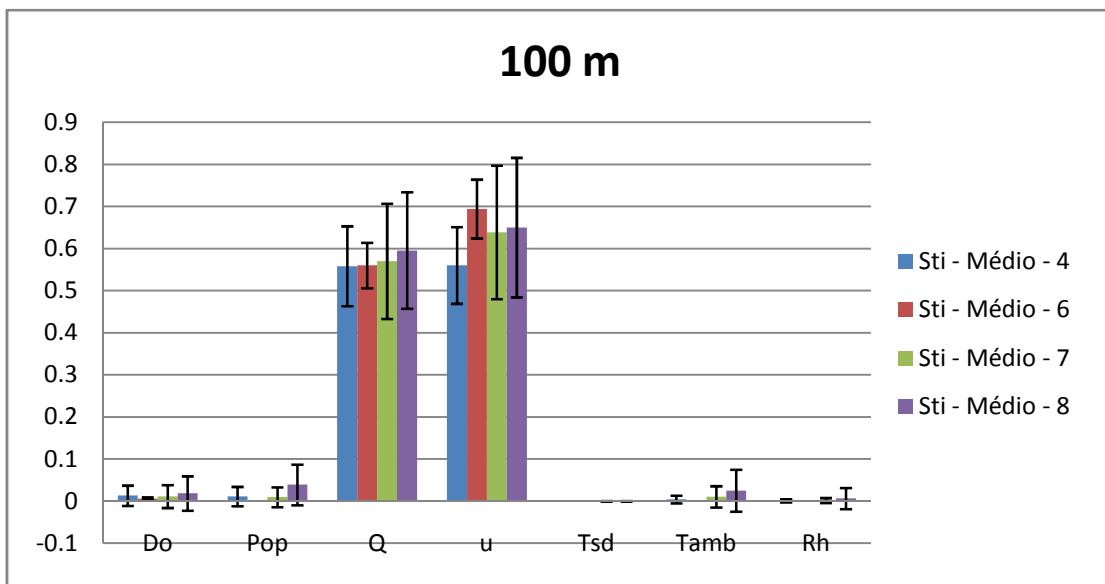


Figura 15. Análise de sensibilidade(S_{Ti}) para o SO_2 em todas as correntes, a 100 m do vazamento.

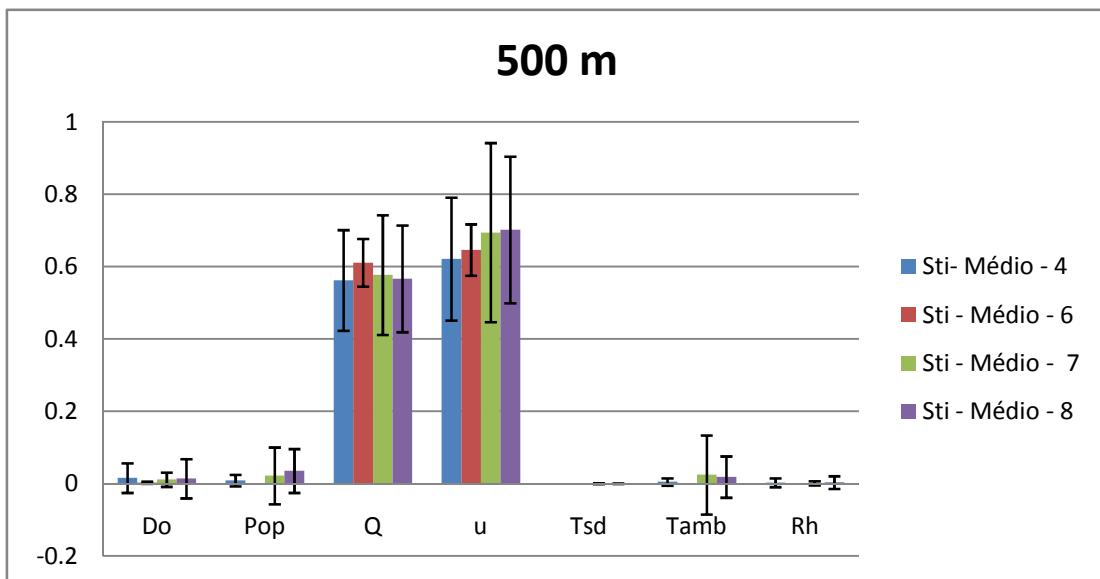


Figura 16. Análise de sensibilidade(S_{Ti}) para o SO_2 em todas as correntes, a 500 m do vazamento.

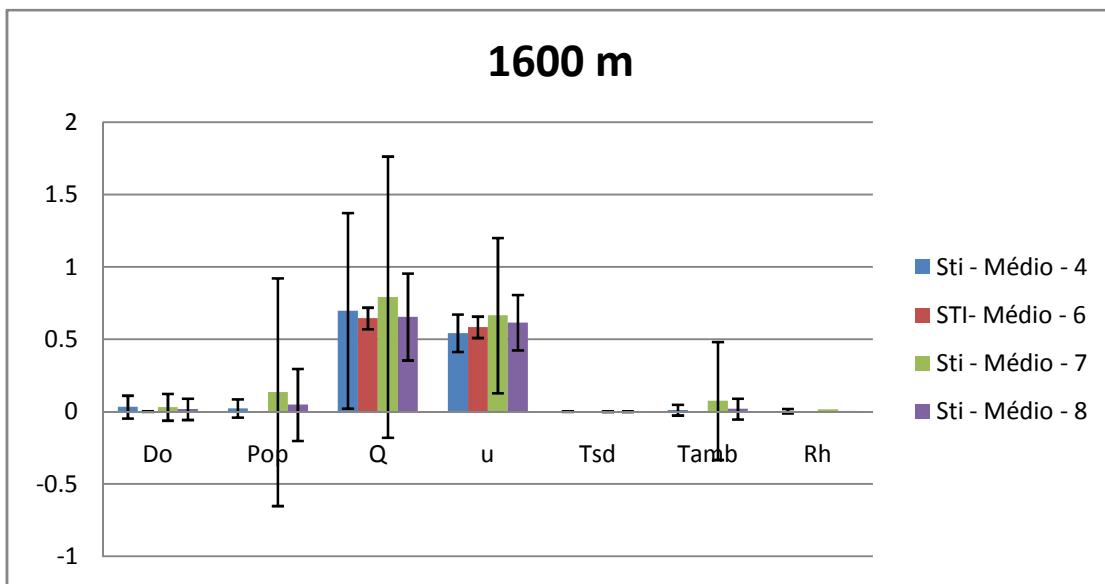


Figura 17. Análise de sensibilidade(S_{Ti}) para o SO₂ em todas as correntes, a 100 m do vazamento.

Nota-se que para uma distância especificada, não importando qual delas seja a escolhida e considerando os valores dos desvios padrão, os valores dos parâmetros S_{Ti} estão dentro de uma mesma faixa de valores, por exemplo, para distância de cem metros, têm-se S_{Ti} associado a Q variando entre 0,58 – 0,5 e associado a u variando entre 0,56 -0,70. Logo, as condições operacionais (temperatura e pressão) não causam diferenças relevantes.

Analizando a magnitude dos desvios padrão, percebe-se que a Corrente 7 tem o maior valor de desvio padrão, enquanto o menor valor está na Corrente 6. Correlacionando este valores com os valores das concentrações em ppm para as mesmas correntes (Corrente 6 – 3600 ppm, corrente 7 300 ppm) apresentados na Tabela 23 (Apêndice A) percebe-se que quanto maior a concentração menores serão os desvios. Em outras palavras, quanto menor o teor em ppm de uma dada substância em uma determinada corrente, menor será sua concentração na mistura de gás vazada, e seus valores finais estarão mais suscetíveis as incertezas presentes no processo.

Na Tabela 17 têm-se o tamanho da amostra calculado para todos os casos contendo o SO₂. A variável aleatória Q(vazão – kg/s) não teve sua amostra dimensionada, explicitamente, por se tratar de uma função de C_de D_o.

Contudo, seu tamanho é conhecido, sendo igual ao produto dos tamanhos de C_d e D_o .

Tabela 17. Tamanho da amostra referente ao SO₂ para cada variável.

Variável	Corrente	Tamanho		
		100 m	500 m	1600 m
C_d	4	18	18	18
D_o	4	4479	4427	4411
u	4	219	145	85
C_d	6	17	17	17
D_o	6	1038	1644	2462
u	6	48	67	79
C_d	7	18	18	18
D_o	7	4326	4319	4297
u	7	231	137	81
C_d	8	18	18	17
D_o	8	4480	4554	4518
u	8	208	150	79

Percebe-se que o tamanho da amostra apresenta a mesma ordem de grandeza para as variáveis D_o e C_d ao longo das distâncias analisadas. Essa análise não se aplica a variável u (velocidade do vento), que vai perdendo importância, relativa aos outros parâmetros, ao longo das distâncias analisadas. Nota-se também, que a corrente de menor desvio padrão, é aquela que precisa de uma quantidade menor de pontos para avaliação de suas incertezas.

Da Figura 18 a Figura 20 têm-se as curvas de distribuições de probabilidades para o SO₂ na corrente 6. O critério utilizado para escolha dessa corrente é que, dentre todas aquelas que possuem o SO₂, foi essa aquela que apresentou menor desvio padrão e amostras menores para cada variável, o

que neste caso (menor amostra) poupa tempo computacional na confecção das curvas de distribuição de probabilidades.

As curvas verticais são retas cujas coordenadas são: reta azul - (0, AEGL -1); reta verde - (0, AEGL -2). As demais curvas são as curvas cumulativas de distribuição, onde cada curva representa um valor da variável epistêmica C_d e as demais variáveis são responsáveis por outras características das curvas como, por exemplo, inclinação da curva. A interseção das curvas verticais com as curvas de distribuição de probabilidade fornece a probabilidade de ocorrência de valores iguais ou inferiores aos valores AEGL utilizados.

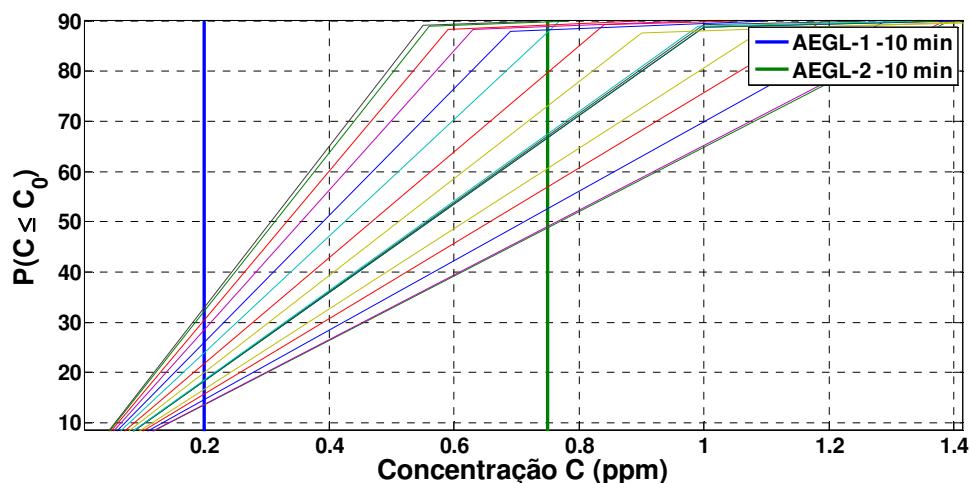


Figura 18. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 6.

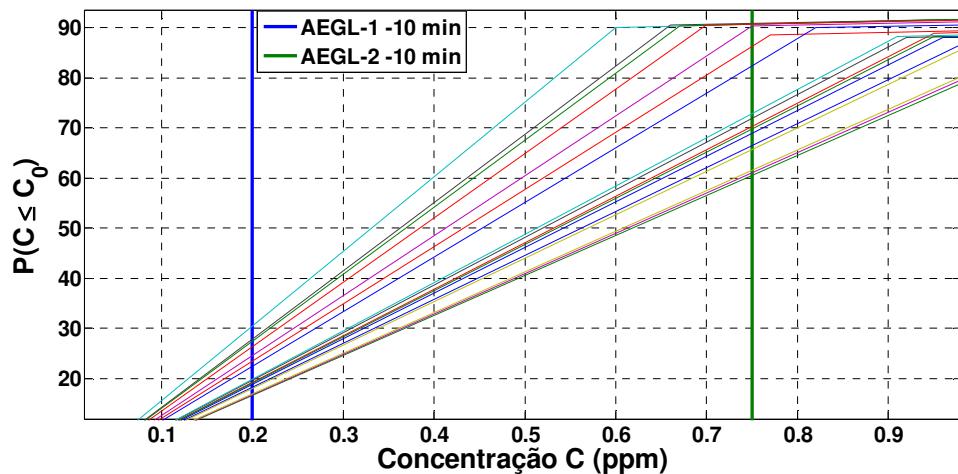


Figura 19. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 6.

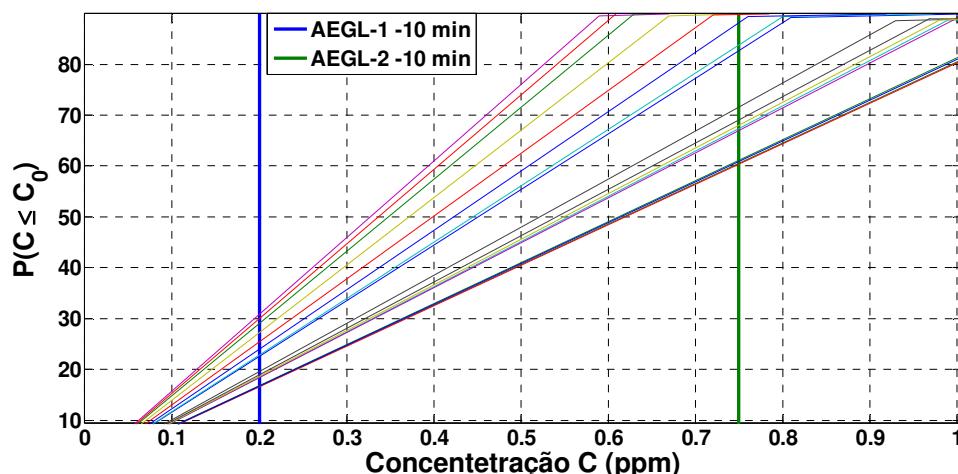


Figura 20. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 6.

Nota-se que existe uma faixa de 12 a 30% de probabilidade de se obter valores abaixo do valor AEGL 1 em todas as distâncias analisadas, ou seja, considerando todos as combinações possíveis dos valores das variáveis envolvidas, há uma probabilidade mínima de 70% de superar-se o valor AEGL – 1 o que é um valor considerável, muito embora os efeitos tóxicos decorrentes da superação deste valor não coloquem vidas humanas em risco.

Já para o AEGL-2, as faixas de probabilidade de se obter valores inferiores estão entre 60 e 90 % das possíveis combinações de valores das variáveis. Ou seja, há uma probabilidade mínima de 10% de se superar o valor AEGL – 2. Tal como o AEGL-1, as faixas de distribuição de probabilidades se matem, nos mesmos patamares, em todas as distâncias analisadas. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que os valores de exposição aguda para o SO₂ serem baixos, demonstrando-se o quanto perigoso é o produto e quanto também perigoso é o seu vazamento.

4.3.2.2 Sulfeto de Hidrogênio

Da Figura 21 à Figura 23 têm-se a análise de sensibilidade calculada para H₂S na corrente 2. Os parâmetros relativos à análise de sensibilidade das demais correntes estão contidos no Apêndice C (Tabela 28, Tabela 29, Tabela 30, Tabela 31).

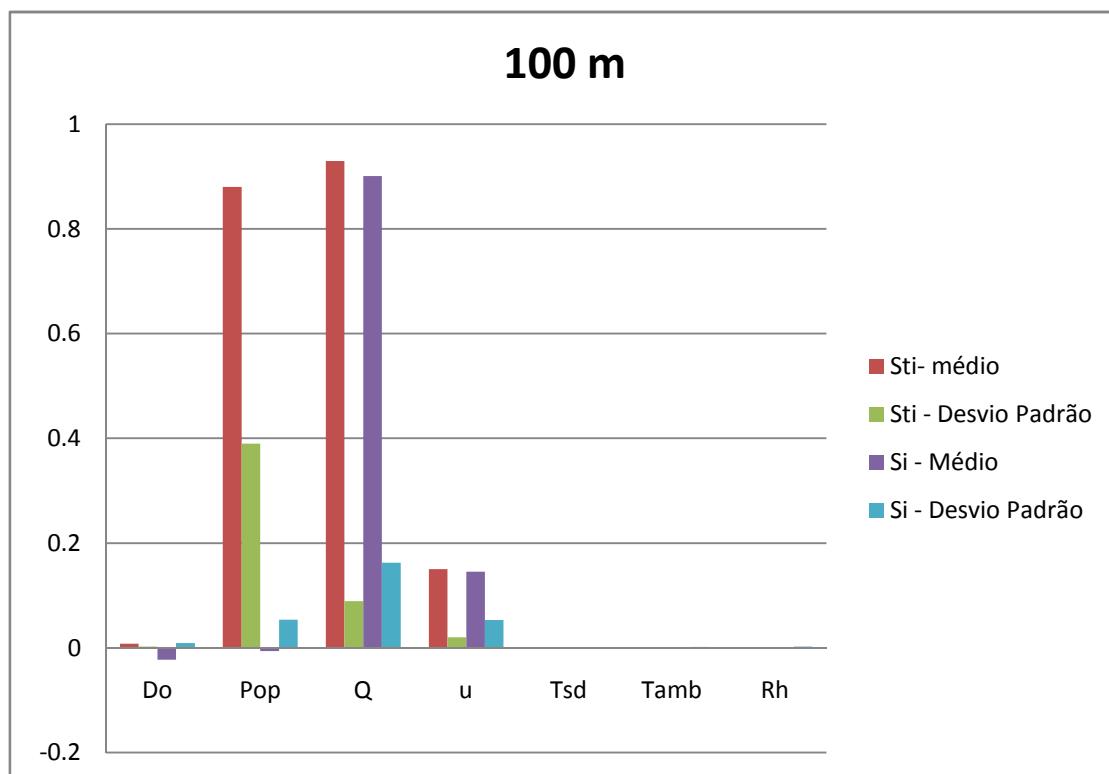


Figura 21. Análise de sensibilidade para o H₂S – corrente 2, a 100 m do vazamento.

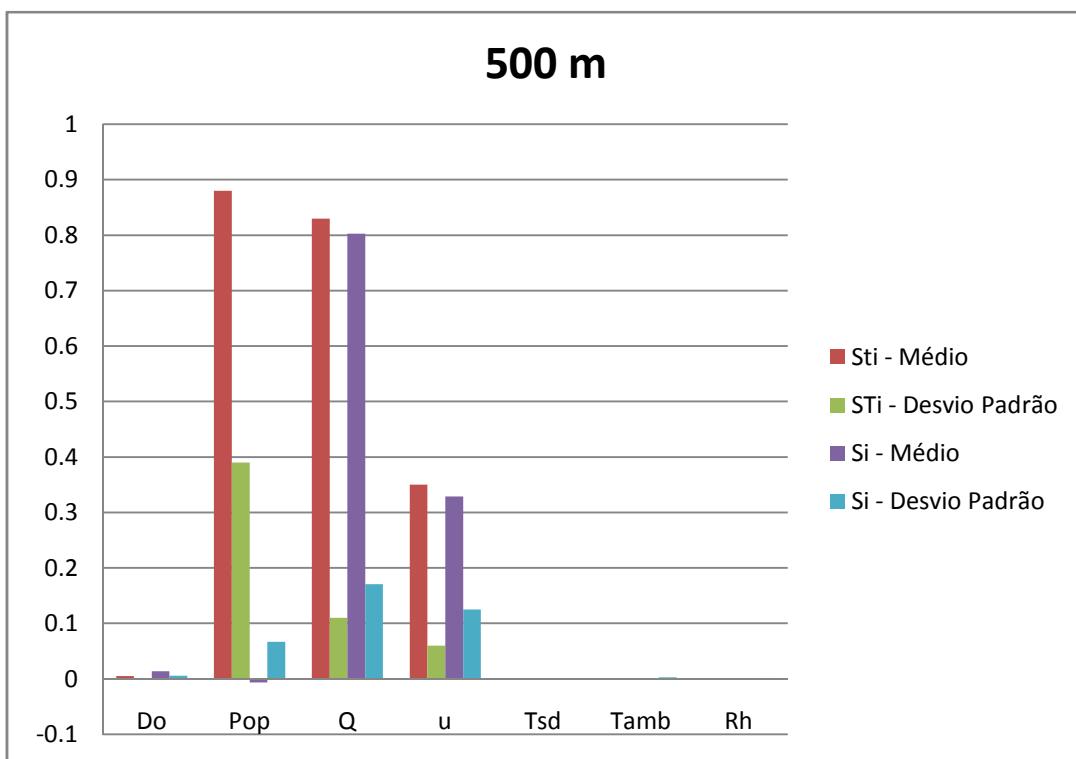


Figura 22. Análise de sensibilidade para o H₂S – corrente 2, a 500 m do vazamento.

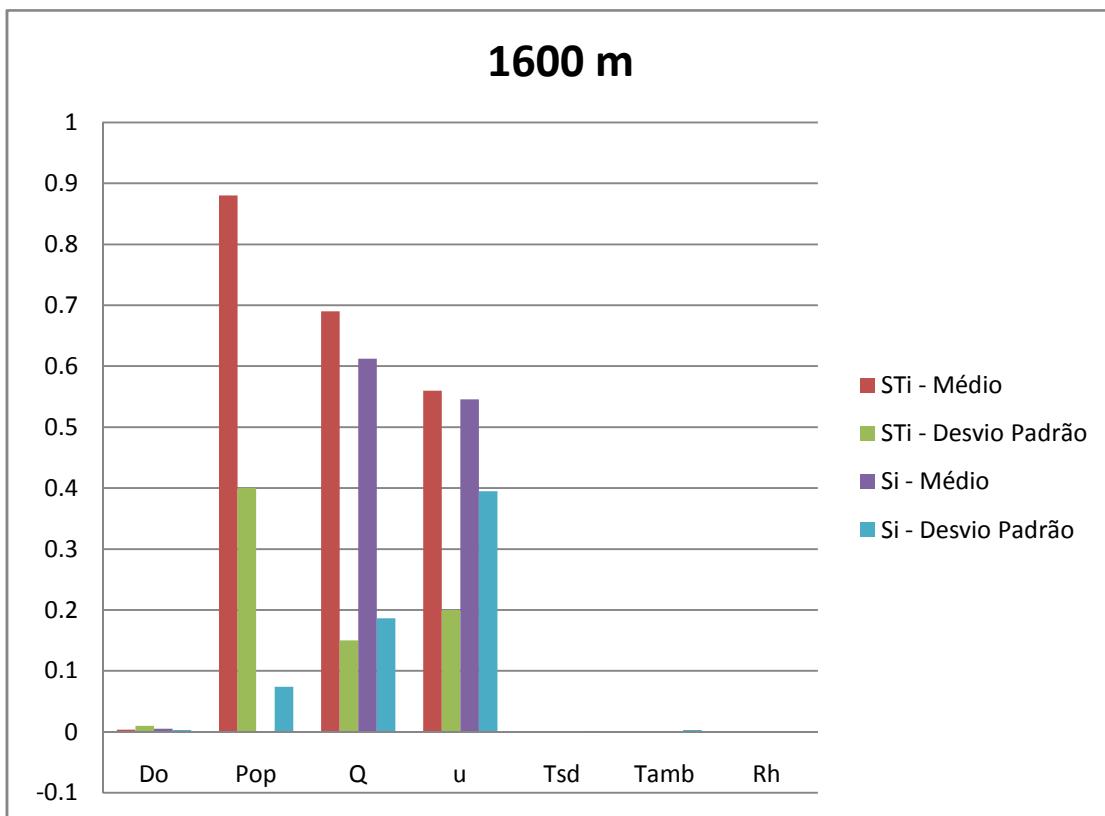


Figura 23. Análise de sensibilidade para o H₂S corrente - 2, a 1600 m do vazamento.

Nota-se inicialmente que a pressão é um parâmetro relevante $S_{Ti}=0,88.E$, por esse motivo, foi escolhido para ser exibido, em detrimento aos demais, cuja análise de sensibilidade indica que a pressão não é um valor relevante ($S_{Ti}= 5 \times 10^{-3}$ para a Corrente 1, $S_{Ti} \approx 10^{-3}$ para a Corrente 5, $S_{Ti} \approx 2 \times 10^{-3}$ para Corrente 7). As demais informações sobre as outras variáveis encontram-se no Apêndice B (Tabela 28, Tabela 30, Tabela 31, Tabela 31).

Essa indicação de relevância para a pressão de operação dar-se apenas pelo parâmetro S_{Ti} uma vez que o parâmetro para representação do efeito principal ou direto foi, $S_i \approx 0$ para todas as distâncias. Como reportado por Saltelli et al. (2008) não é possível afirmar que essa variável não exerce influência nenhuma, uma vez que $S_{Ti} \neq 0$.

Para investigar os efeitos da influência indireta atribuída a pressão operacional da corrente 2, foram então construídos dois dimensionamentos diferentes para as amostras. O primeiro não considerando a pressão como relevante e segundo, cujos valores estão entre parênteses "()", a pressão foi considerada como relevante. Os resultados estão compilados na Tabela 18.

Tabela 18. Tamanho da amostra referente ao H₂S para cada variável. “Continua”

Variável	Corrente	Tamanho		
		100 m	500 m	1600 m
Cd	1	17	17	17
Do	1	1058	1045	1046
u	1	151	130	80
Cd	2	18(13)	17(15)	18(16)
Do	2	3780(628)	3768(1145)	3741(7362)
u	2	255(5)	142(22)	92(54)
Pop	2	(17)	(126)	(3310)
Cd	5	17	17	17
Do	5	3826	4595	4716

Tabela 18. “Continuação”

u	5	86	113	86
Cd	7	18	18	18
Do	7	3393	4037	4054
u	7	170	152	79

Para avaliar se realmente as amostras são estatisticamente diferentes considerando o erro definido como aceitável e o nível de confiança utilizado, construiu-se os intervalos de confiança e verificou-se se havia superposição destes nas variáveis comuns nos dois diferentes dimensionamentos. Tais intervalos estão dispostos na Tabela 19, onde o Caso 1 é aquele em que pressão é considerada como relevante; e o Caso 2 o que não considera a pressão como variável relevante.

Excetuando-se a variável C_d cujos valores estão próximos ou se superpõem como no caso das distâncias de 500 e 1600 m, os demais intervalos estão distantes entre si. Ou seja, temos sim amostras estatisticamente diferentes entre si para a intensidade do vento (u) e a vazão de descarga (Q).

Tabela 19. Intervalos de confiança para o dimensionamento das amostras de cada variável para os casos 1 e 2.‘Continua’

Variável	IC		IC		
	Caso 1(P_{op})		Caso 2		
	L. Inferior	L. Superior	L. Inferior	L. Superior	
100 m	C_d	11,7	14,3	16,2	19,8
	Do	565,2	690,8	3402	4158
	u	4,5	5,5	229,5	280,5
500 m	P_{op}	15,3	18,7	---	---
	C_d	13,5	16,5	15,3	18,7

Tabela 19. “Continuação”

	Do	1030,5	1259,5	3391,2	4144,8
	u	19,8	24,2	127,8	156,2
	P _{op}	15,3	18,7	---	---
	C _d	14,4	17,6	16,2	19,8
1600 m	Do	6868,8	8395,2	3366,9	4115,1
	u	48,6	59,4	82,8	101,2
	P _{op}	15,3	18,7	0,9	1,1

Excetuando-se a variável D_o para distância de 1600 m para as duas variáveis com amostras estatisticamente diferentes, percebe-se que suas amostras são menores no Caso 2, do que no Caso 1, ou seja, uma parte da variância realmente está sendo causada pela pressão ao ponto de provocar redução no tamanho das amostras das outras variáveis.

Ainda comparando os dois casos, foram produzidas curvas cumulativas de distribuição de probabilidades para os dos casos para as distâncias de 100 e 500 m.

Diferentemente das Figuras geradas para o SO₂, que continham as curvas de distribuição cumulativas e as duas retas representando os valores AEGL 1 e 2. Para o H₂S como os valores AEGL 1 e 2 estão muitos distantes entre si (são 0,75 e 41 ppm respectivamente) não é possível, sem perda de resolução das figuras dispor esses dois valores no mesmo gráfico. Assim, cada valor AEGL será disposto numa única figura.

Nas Figura 24 e Figura 25 têm-se a interseção do valor AEGL-1 para caso 1 (Considera-se a pressão operacional como relevante) e o caso 2.

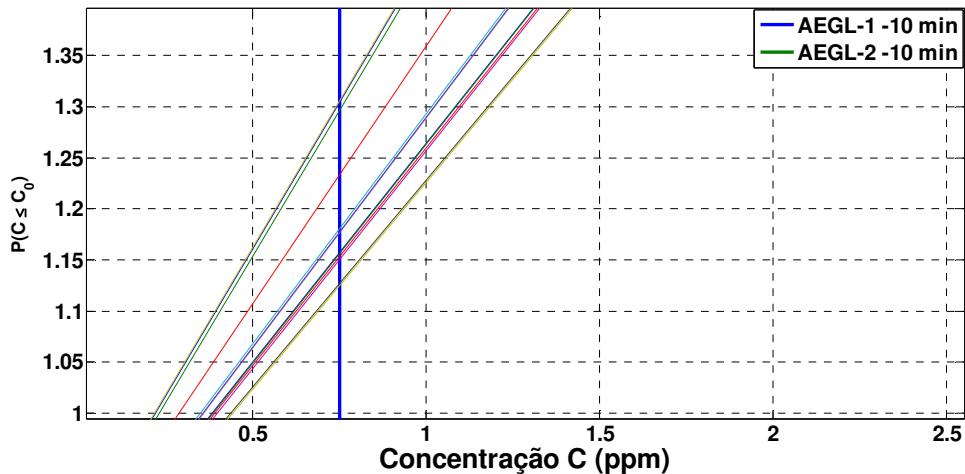


Figura 24. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 100 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao valor AEGL-1.

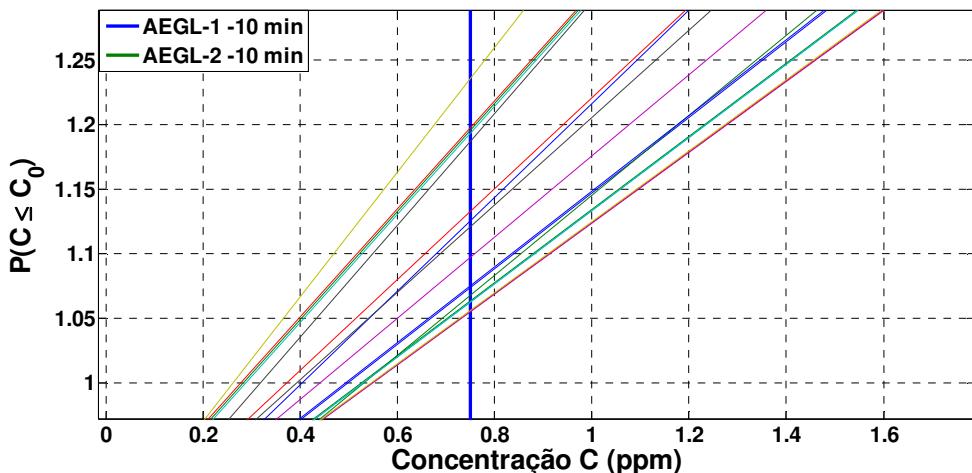


Figura 25. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 100 m do vazamento da corrente 2e comparadas ao valor AEGL-1.

Comparando a Figura 24 com a Figura 25 percebe-se que a diferença entre as faixas de probabilidades para se superar o valor AEGL-1 são extremamente próximas, ou seja, considerar a pressão como uma variável relevante para a distância de 100 m, não se alteram as probabilidades de superar o AEGL – 1 que por sua vez são probabilidades altas: em ambos os casos existe, aproximadamente, 99 % de superar-se o valor AEGL-1.

Nas Figuras 29 e 30 têm-se a interseção do valor AEGL - 2 para caso 1 (Considera-se a pressão operacional como relevante) e o caso 2.

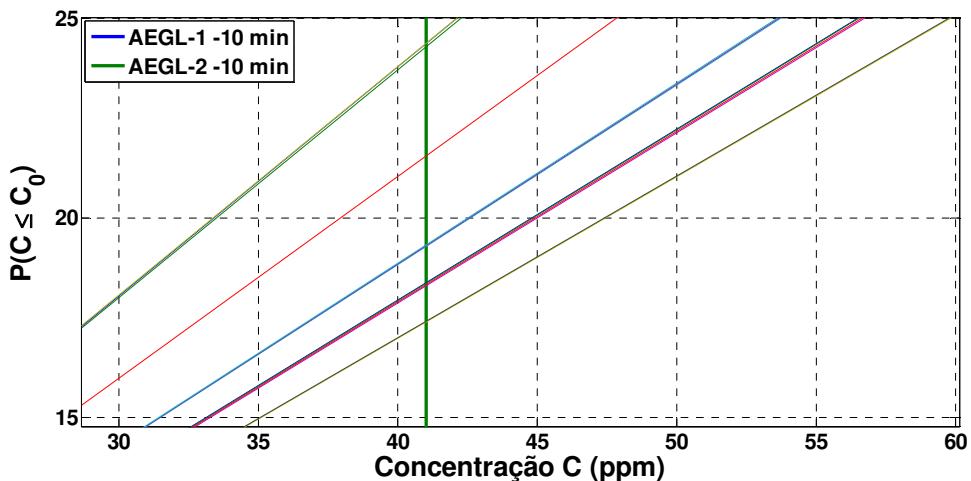


Figura 26. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 100 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.

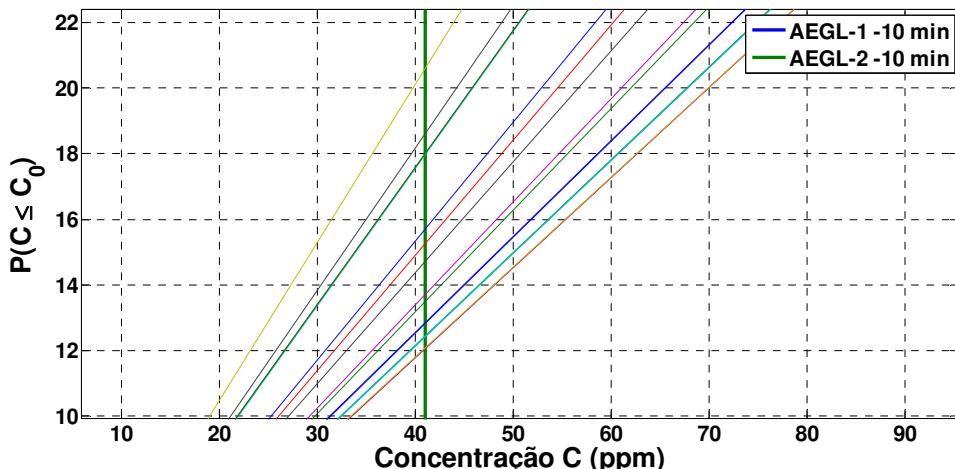


Figura 27. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 100 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.

Comparando-se as Figuras 29 e 30, percebem-se probabilidades relevantes de se superar o valor AEGL-2. Para caso 1 a faixa de probabilidades encontra-se entre 17 e 24 % aproximadamente. Enquanto que para o caso 2 a faixa está entre 12 e 20%. Embora a diferença entre máximas probabilidades seja de apenas 4 pontos percentuais, esse diferença em porcentagem é de

20% ($4/20 * 100$), ou seja, considerar a pressão como uma variável relevante diminui em 20% por cento a probabilidade de superação do valor AEGL – 2.

Nas Figuras 31 e 32 têm-se os comparativos entre o valor AEGL -1 com as curvas de distribuição cumulativas para caso 1 e 2 respectivamente.

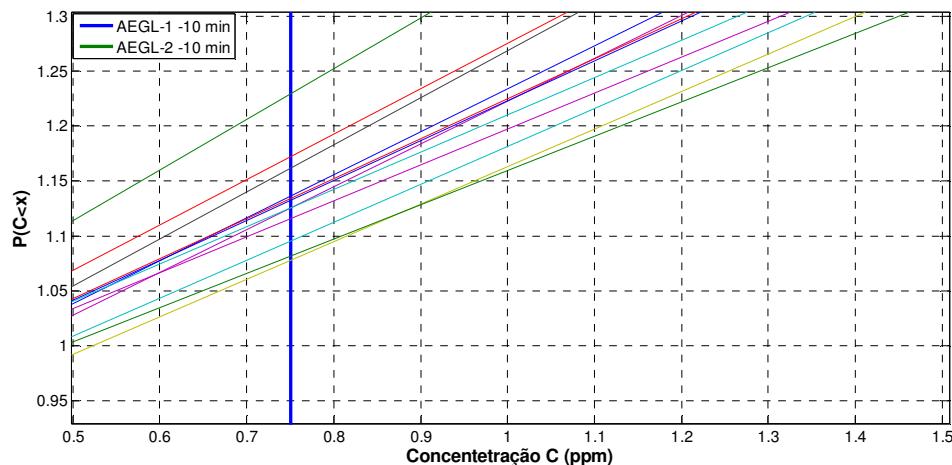


Figura 28. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL - 1.

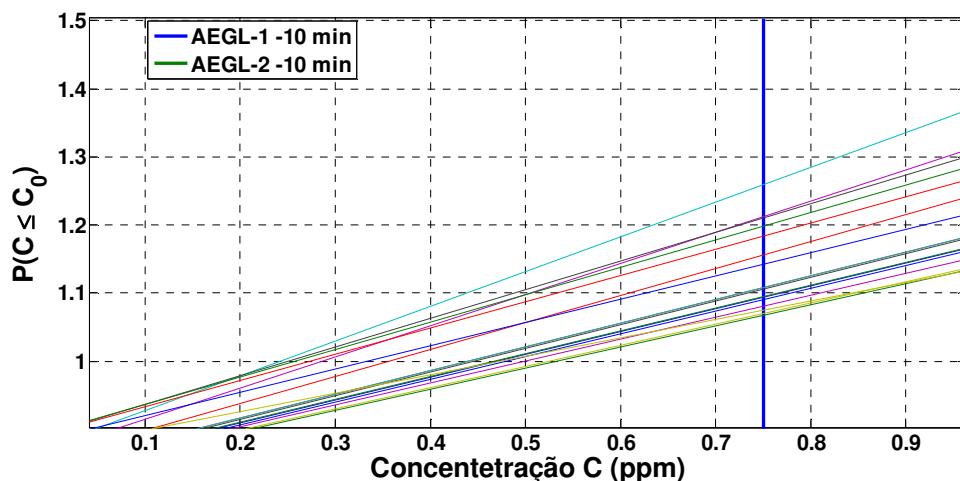


Figura 29. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL - 1.

O comportamento encontrado para o caso 1 e caso 2 a 100 m do vazamento também foi percebido a 500 m do vazamento. Ou seja, não há diferença relevante entre os dois casos, quando avaliadas as probabilidades de superação do valor AEGL -1.

Nas Figuras 33 e 34 têm-se os comparativos entre o valor AEGL - 2 com as curvas de distribuição cumulativas para caso 1 e 2 respectivamente.

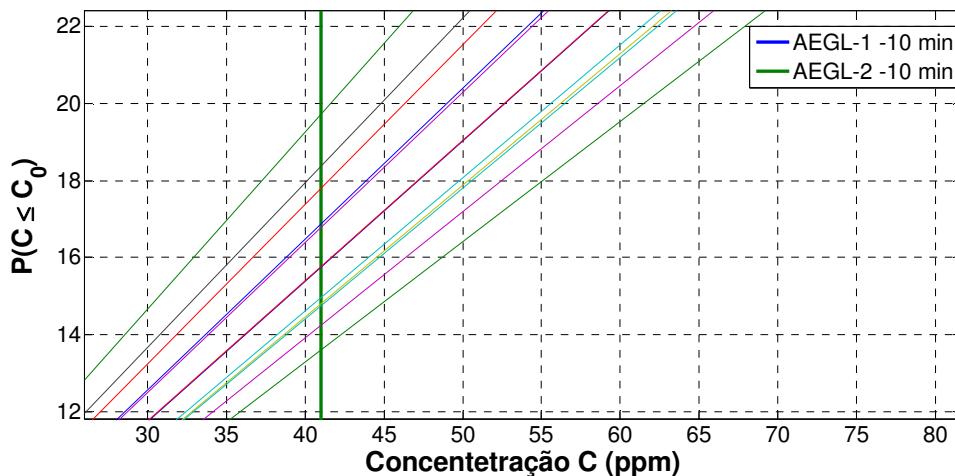


Figura 30- Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 1 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.

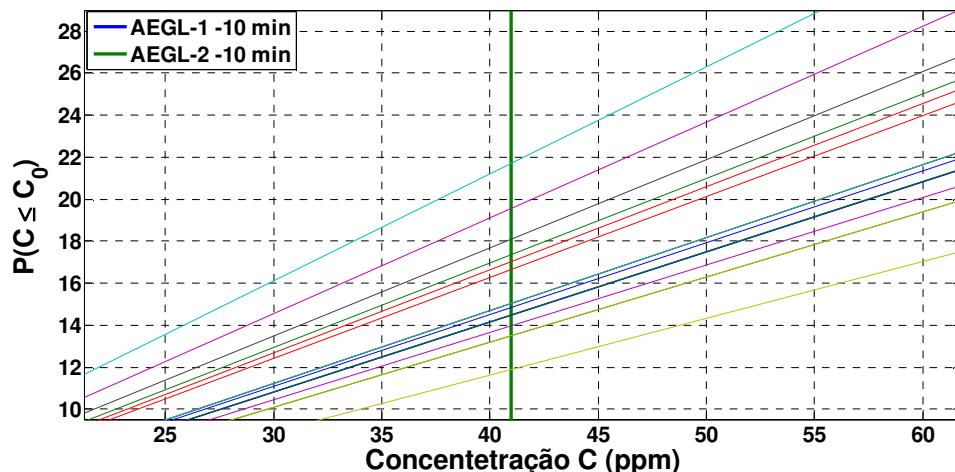


Figura 31. Curvas de distribuição de probabilidades geradas para o Caso 2 a 500 m do vazamento da corrente 2 e comparadas ao AEGL-2.

Diferentemente dos casos 1 e 2 avaliados a 100 m e relativos à superação do valor AEGL – 2 onde houve diferença entre os dois casos. Uma vez que a probabilidade de superação é do valor AEGL -2 é de aproximadamente 20% para ambos os casos, logo não há diferença entre considerar ou não a pressão como relevantes. Ou ainda: as incertezas para este caso não são relevantes.

Os resultados destes 4 comparativos (dois valores AEGL e duas distâncias) onde somente 1 mostrou diferenças relevantes é um indicativo de que valores de S_{Ti} , acompanhados de valores nulos de S_l , não são suficientes para afirmar que uma variável é relevante.

Ademais a adição de mais uma variável, no caso a pressão operacional, aumenta exponencialmente o número de simulações (Figura32) e, por conseguinte, eleva o custo computacional da técnica.

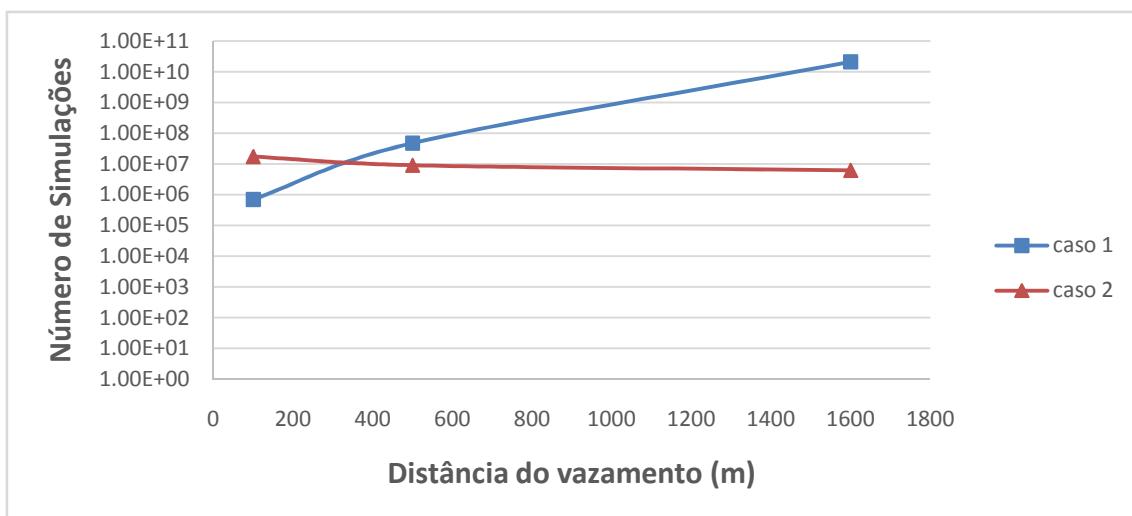


Figura32.Comparativo entre o N^º de Simulações para ambos os casos.

4.3.2.3 Trióxido de Enxofre

Das Figuras 36 a 38 têm-se as análises de sensibilidade aplicadas ao SO₃ na corrente 9.

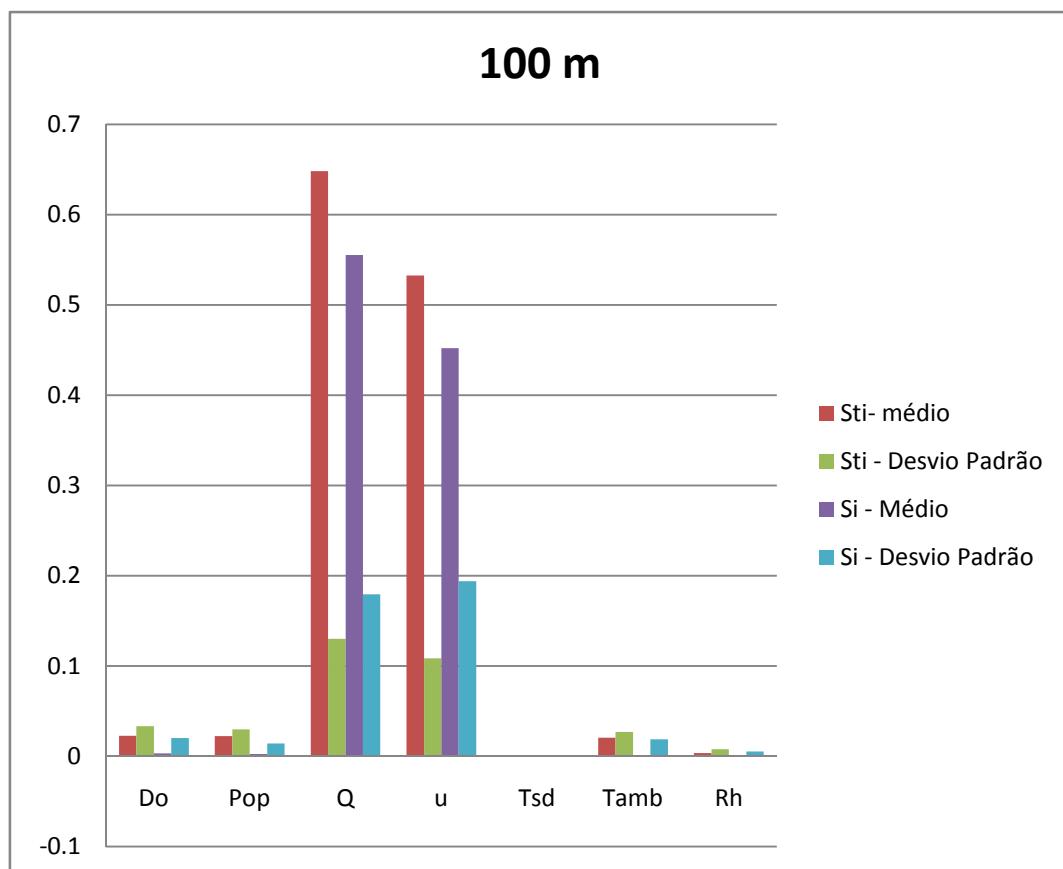


Figura 33. Análise de sensibilidade para o SO₃ – Corrente 9, a 100 m do vazamento.

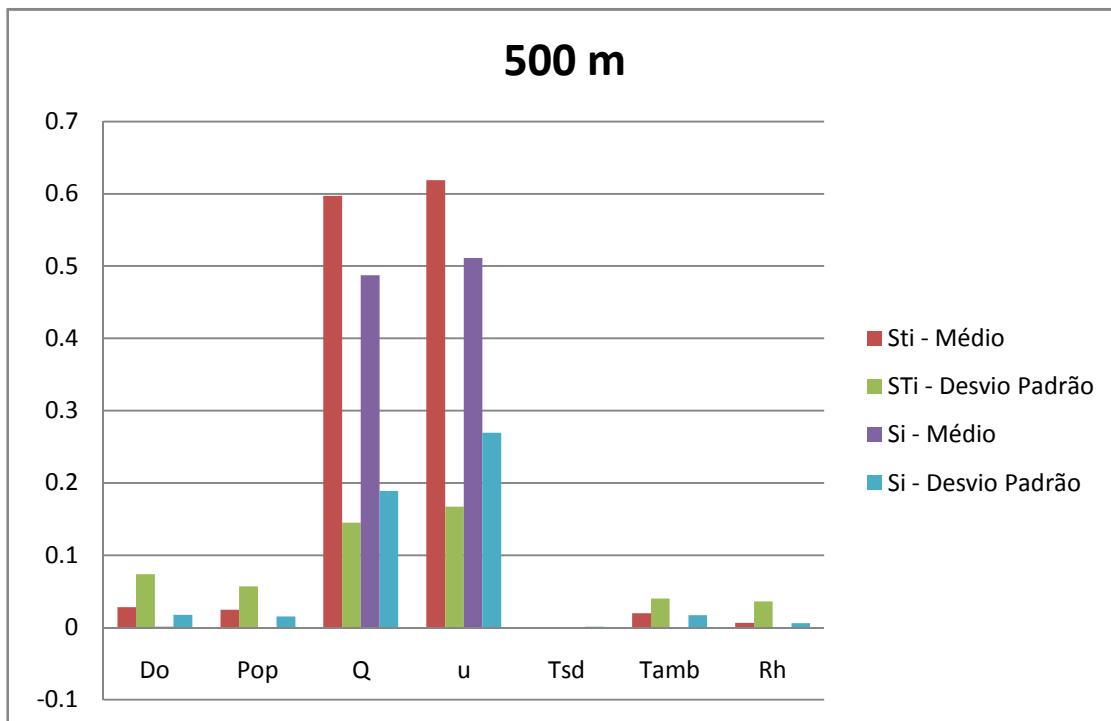


Figura 34. Análise de sensibilidade para o SO_3 – Corrente 9, a 500 m do vazamento.

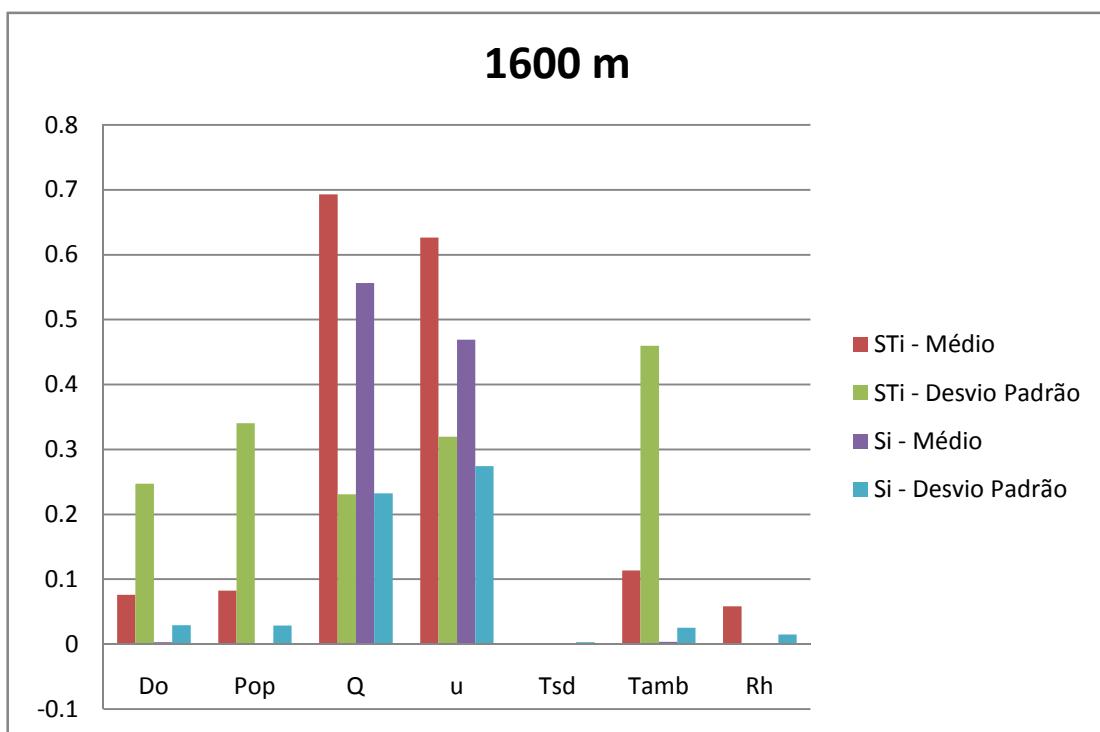


Figura 35. Análise de sensibilidade para o SO_3 – Corrente 9,a 1600 m do vazamento.

Nota-se que para todas as distâncias, as variáveis mais relevantes são: vazão de descarga do gás e a velocidade do vento.

Nota-se também que parâmetros como D_o , P_{op} , T_{amb} , R_h , ganham relevância com a distância, contudo a dispersão sobre seus valores aumenta muito mais do que o ganho de relevância. Ao ponto de que, na distância de 1600 m a razão entre os parâmetros estáticos desvio padrão ($\sigma \approx 0,46$) e média ($\mu \approx 0,021$) alcança o valor de vinte e duas vezes. Desta forma estas variáveis não foram consideradas como relevantes.

Na Tabela 20 têm-se o dimensionamento para o único caso envolvendo o SO_3 .

Tabela 20. Tamanho da amostra referente ao SO_3 para todas as variáveis.

Variável	Corrente	Tamanho		
		100 m	500 m	1600 m
Cd	9	17	17	17
D_o	9	1045	1045	1043
u	9	195	139	78

Percebe-se que para o SO_3 as amostras apresentam tamanho semelhante para as três distâncias analisadas, excetuando a velocidade do vento. Por ser o gás, daqueles analisados, com maiores índice de ocorrência de vazamentos com características de gás pesado.

Da Figura 36 à Figura 39 têm-se as curvas de distribuição de probabilidade de consequências para um vazamento de SO_3 oriundo da corrente 9. As curvas estão divididas em duas partes para a mesma distância pois os valores AEGL 1 e 2, estão muito distantes entre si de tal forma que uma ampliação para verificar a interceptação de qualquer um deles com as curvas de distribuição de probabilidades, exclui, automaticamente o outro da imagem.

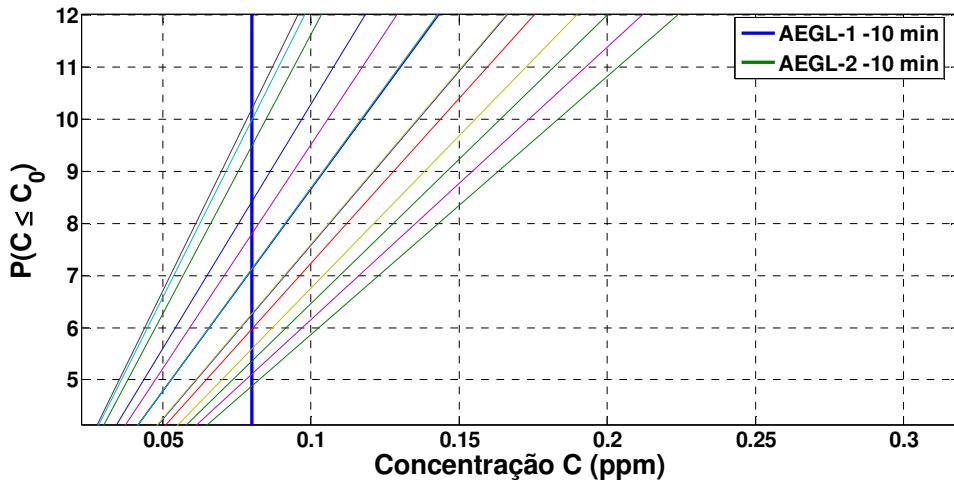


Figura 36.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL-1.

Percebe-se na Figura 36 que as probabilidades de não produzir nenhum efeito são baixíssimas, estando entre 5 e 10%. Por outro lado: a maioria absoluta de um vazamento na corrente 9 produziria efeitos adversos temporários numa distância de até 100 m do vazamento.

Já a probabilidade de superar os valores AEGL – 2, Figura 37, na distância de 100 metros é diminuta, uma vez que a probabilidade de vazamentos oriundos da corrente 9 produzir concentrações inferiores ao AEGL-2 está entre 96 e 98 %.

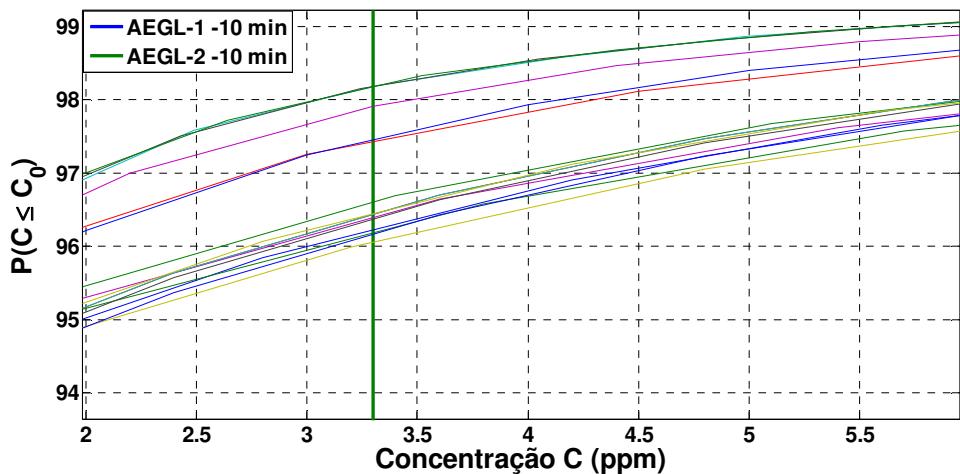


Figura 37.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO_3 oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL - 2.

O aspecto quebradiço da Figura 40 dar-se fato que a maioria absoluta dos valores de concentração calculadas pelo modelo está em intervalos menores que 2 ppm. Logo, na confecção da curva cumulativa ao ultrapassar-se esse valor, os incrementos de probabilidades são inferiores a aqueles adicionados antes do valor de 2 ppm.

Para ambos os valores de AEGL, as faixas de probabilidades produzidas na distância de 500 m e 1600, Figura 38 - Figura 39 e Figura 40 e Figura 41, são similares aquelas produzidas na distância de 100 m.

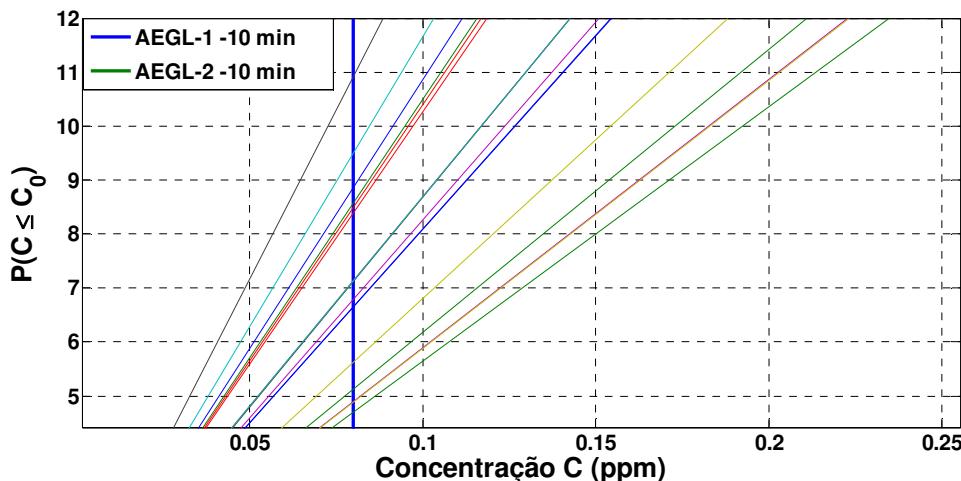


Figura 38.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO_3 oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL-1.

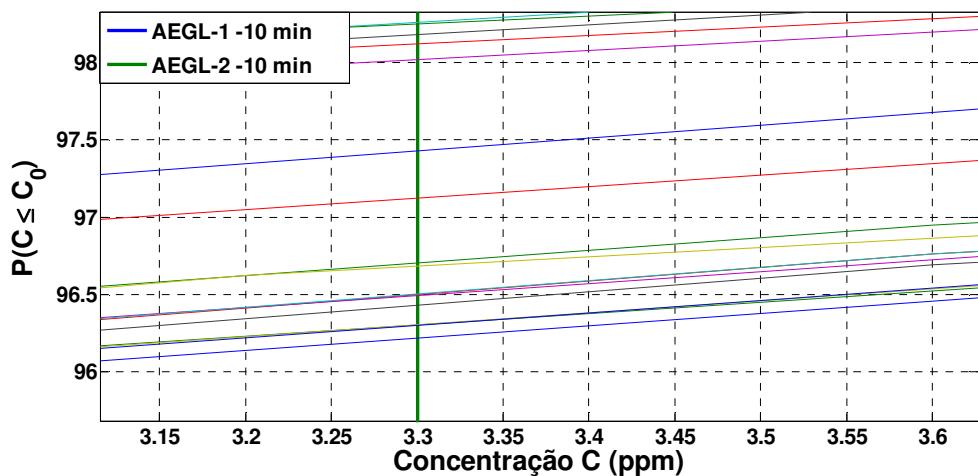


Figura 39. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL - 2.

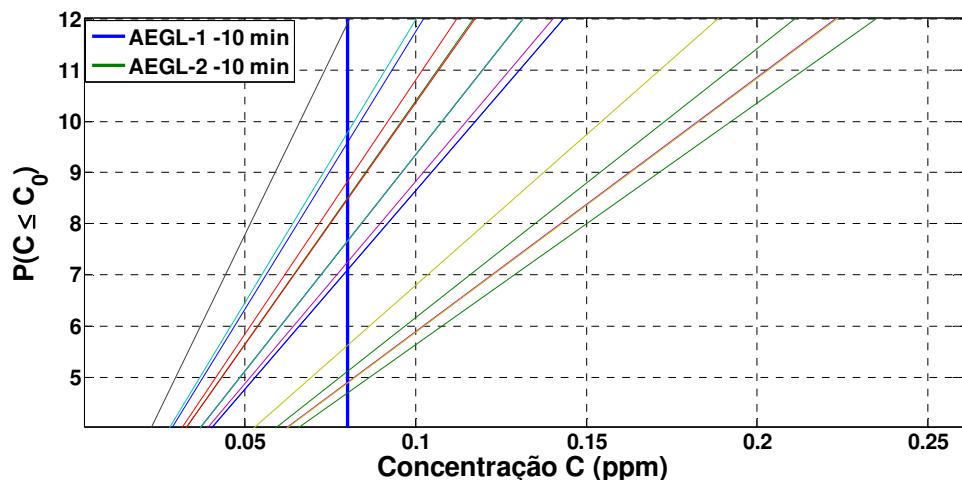


Figura 40. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO₃ oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL- 1.

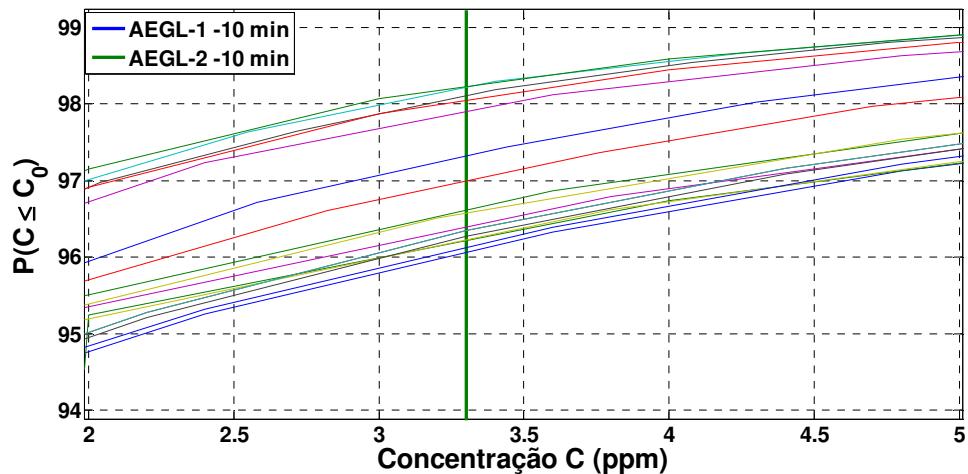


Figura 41. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO_3 oriundo da corrente 9 comparadas com o AEGL- 2.

4.3.2.4 Amônia

Das Figuras 45 à 48 têm-se a análise de sensibilidade aplicada à amônia a partir de um vazamento na corrente 2.

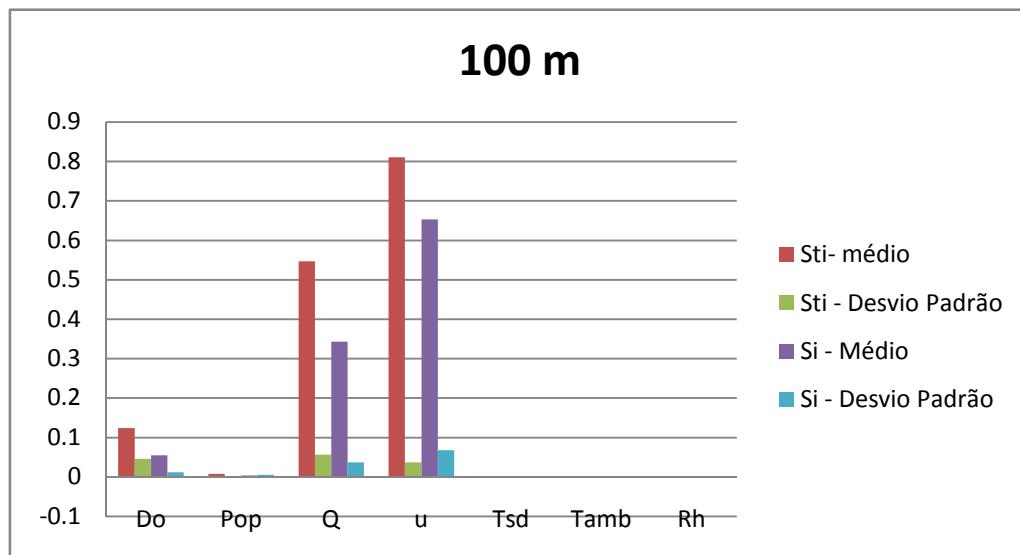


Figura 42: Análise de sensibilidade para o NH_3 na Corrente 2 – 100 m.

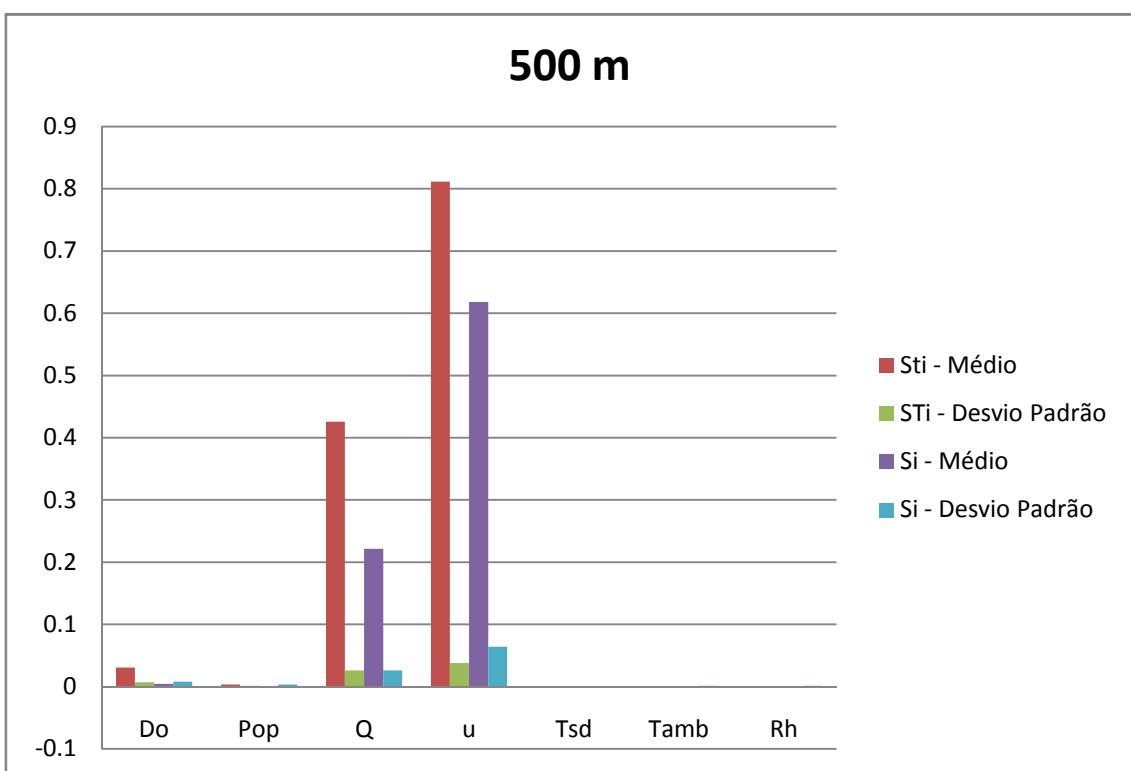


Figura 43. Análise de sensibilidade para o NH_3 na Corrente 2 -500 m.

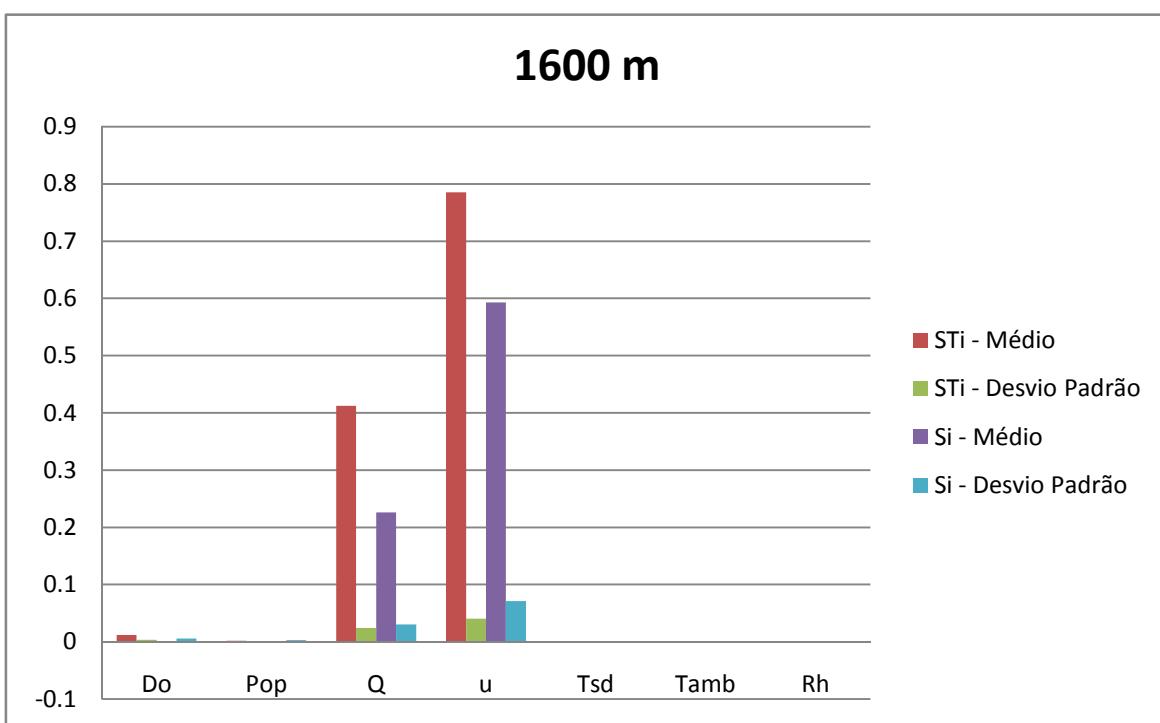


Figura 44. Análise de sensibilidade para o NH_3 na Corrente 2 – 1600 m.

Inicialmente, se comparado aos demais resultados já apresentados no presente trabalho (SO_2 , H_2S e SO_3) percebe-se que a dispersão dos resultados da análise de sensibilidade (o desvio padrão dos índices S_{Ti} e S_i) são baixos. Tal fato deve a concentração do NH_3 que na corrente 2 é de 413400 ppm enquanto que na mesma corrente, a concentração do H_2S é de 293400 ppm.

Outra característica a se destacar é que a amônia se comporta como um gás pesado em todas as distâncias analisadas. Esse fato é evidenciado pela maior relevância do vento em relação à vazão de descarga, pois afirma DEAVES (1992) que diferentemente dos gases leves, os gases pesados tendem, inicialmente, a defletir o vento, mantendo-se relativamente isolados. Esse isolamento inicial dificulta a dispersão do NH_3 , contudo altas velocidades de vento acarretam em misturas do NH_3 com o ar ambiente.

Já da Figura 45 à Figura 47 têm-se as análises de sensibilidades aplicadas a corrente NH_3 .

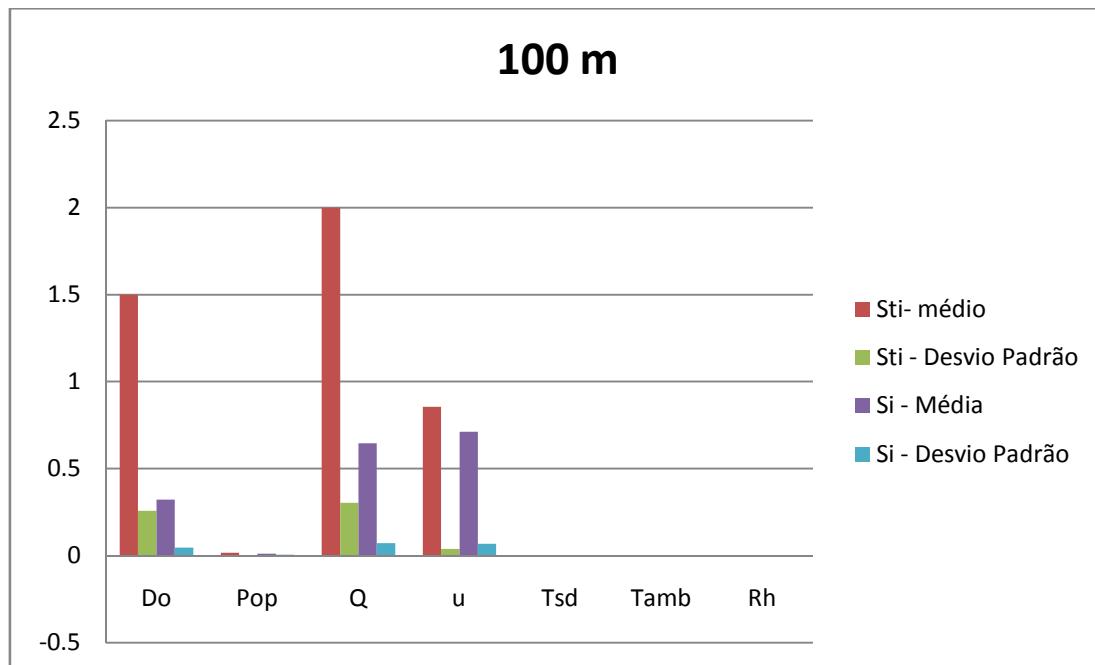


Figura 45. Análise de sensibilidade para o NH_3 na Corrente NH_3 – 100 m.

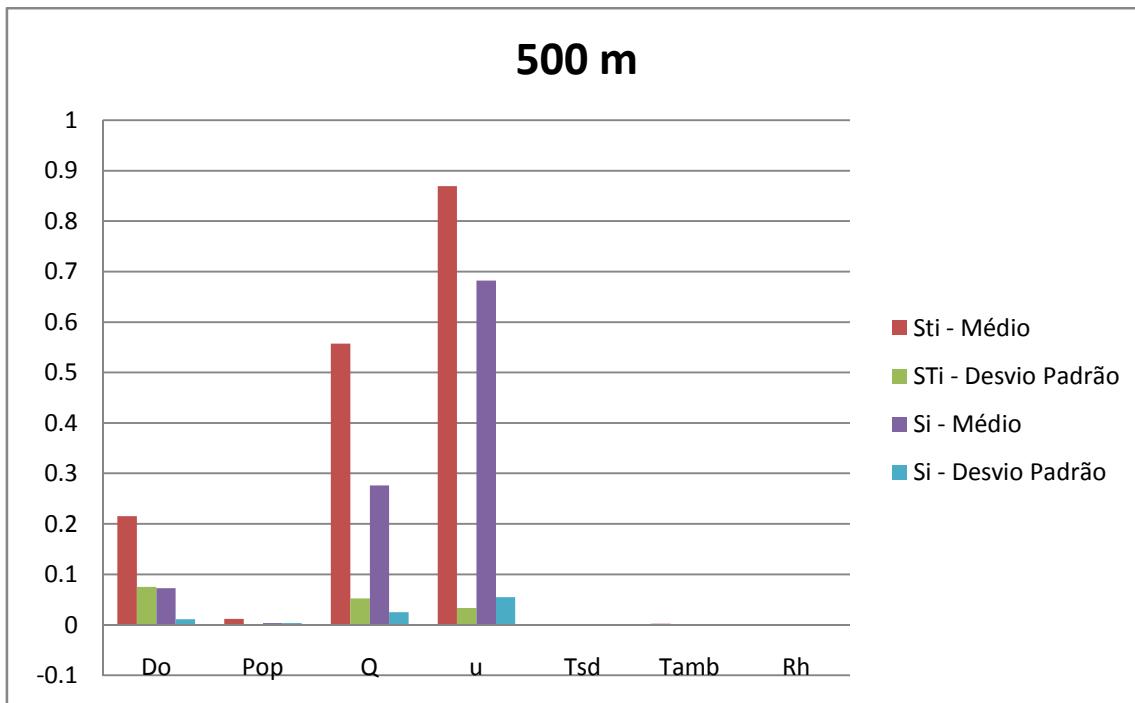


Figura 46. Análise de sensibilidade para o NH_3 na Corrente NH_3 – 500 m.

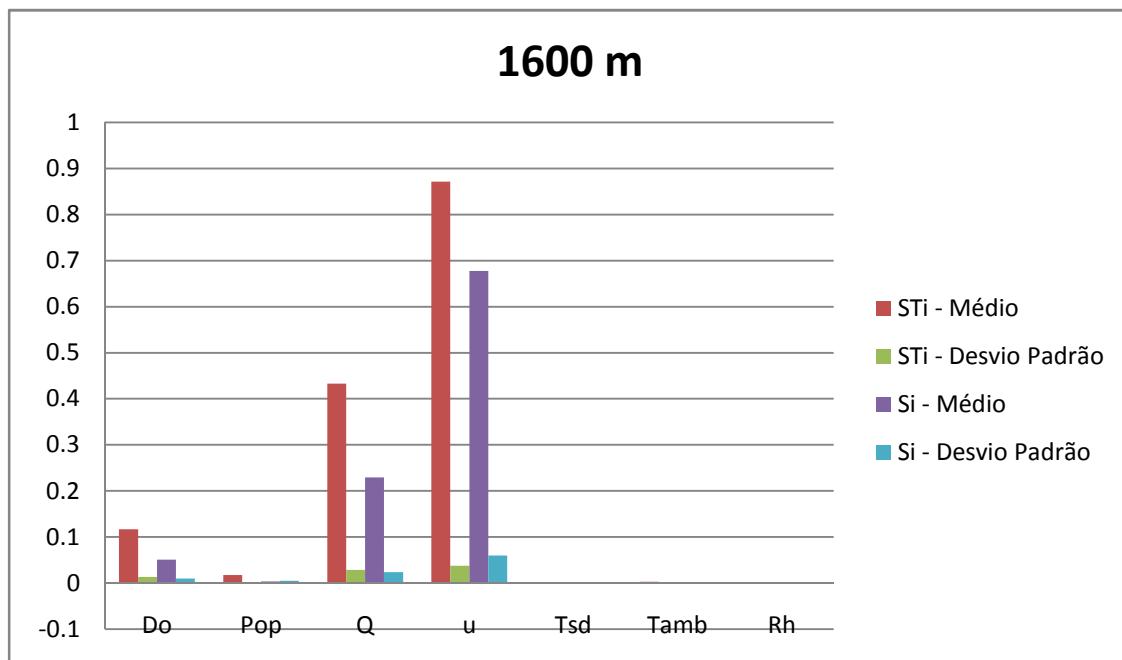


Figura 47. Análise de sensibilidade parao NH_3 na Corrente NH_3 – 1600 m.

Quando comparado os resultados encontrados entre a corrente NH_3 (que é uma corrente pura) e a corrente 2, percebe-se as seguintes diferenças:

- O diâmetro do orifício, D_o , passa a ser relevante, muito embora o maior indicador dessa relevância seja o parâmetro S_{Ti} que aponta pra uma interação indireta entre essa variável e o resultado final, ou ainda que o diâmetro do orifício está interagindo com outras variáveis de entrada do modelo;
- Os valores de S_{Ti} para o D_o e Q são maiores que 1, para distância de 100 m;

Quantos aos valores maiores que um (1). A priori não se trata de um problema de amostragem, uma vez que o desvio padrão encontrado não é relevante em relação ao valor médio e que tais valores maiores um (1) não se propagam para as demais distâncias. Também não foi encontrado, na literatura pesquisada, nenhuma limitação quantos aos valores que o parâmetro S_{Ti} pode assumir.

Como tal “anomalia”, a qual seja, $S_{Ti} > 1$, não é encontrada para o parâmetro S_{Ti} isto indica uma fortíssima interação indireta da vazão de descarga e do diâmetro do orifício. Com os cálculos que foram realizados não é possível afirmar quais variáveis estão sofrendo influência do diâmetro do orifício. Para realização ter-se-ia que decompor o S_{Ti} em todas as suas frações existentes, por exemplo, interação entre D_o e Q , entre D_o , Q , e T_{amb} , em resumo, todas as combinações possíveis das variáveis cujas incertezas estão sendo analisadas. Este procedimento não foi realizado devido ao alto custo computacional envolvido na operação.

Na Tabela 21 têm-se o tamanho da amostra para cada variável considerada relevante através da análise de sensibilidade realizada para o modelo de descarga e para o modelo de dispersão em conjunto.

Tabela 21. Tamanho da amostra referente ao NH₃ para todas as variáveis.

Variável	Corrente	Tamanho		
		100 m	500 m	1600 m
Cd	2	12	16	17
Do	2	265	311	437
u	2	49	41	41
Cd	NH ₃	1	2	9
Do	NH ₃	239	257	281
u	NH ₃	152	95	59

Nota-se que o tamanho da amostra para o coeficiente de descarga, C_d , ao longo da distância em relação um vazamento da corrente NH₃, é bastante reduzido. Tal característica deve-se ao fato de tratar-se de uma corrente pura; assim, não importando as características do orifício, grandes quantidades de NH₃ sairiam, quando comparado às mesmas do orifício de características semelhantes em outras correntes que também contenham a amônia.

Salienta-se que a amostra de tamanho um (1), não representa que qualquer valor será um valor válido. E que qualquer valor dentro do conjunto utilizado para gerar a função de distribuição de probabilidade, por si só, já é representativo.

O fato de o diâmetro do orifício, D_o , ser considerado relevante tanto na análise de sensibilidade para o modelo de descarga quanto para o de dispersão, não conferiu a ele nenhum tratamento diferenciado no cálculo do tamanho da amostra. Em outras palavras, o método utilizado foi exatamente o mesmo que foi utilizado para os demais parâmetros.

Da Figura 48 à Figura 50 têm-se as curvas de distribuição de probabilidades geradas para vazamentos oriundos da corrente 2

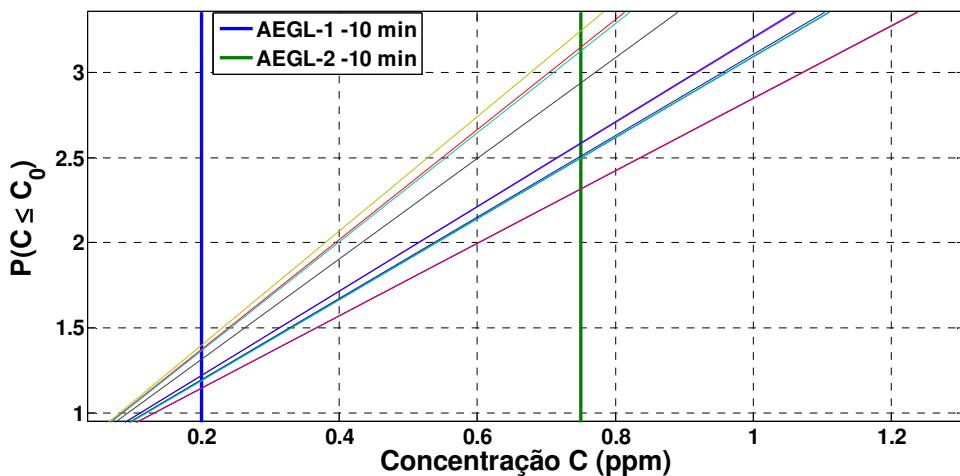


Figura 48.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NH₃ oriundo da corrente 2.

Verifica-se que, para a corrente 2 (Figura 48) para um observador distando 100 m do vazamento, há uma probabilidade entre 66 e 80% de em caso de vazamento, os valores serem iguais inferiores ao AEGL-1, ou ainda, há uma probabilidade 20 e 34 % para superação do valor AEGL – 1. Por sua vez, as probabilidades de se superar o valor do AEGL – 2, estão entre 5 e 10%. Dada a diferença entre as faixas de probabilidades encontradas para superação dos valores AEGL 1 e 2, percebe-se que as incertezas afetam mais a probabilidades relacionada ao valor AEGL – 1, uma vez que sua faixa de probabilidade é maior.

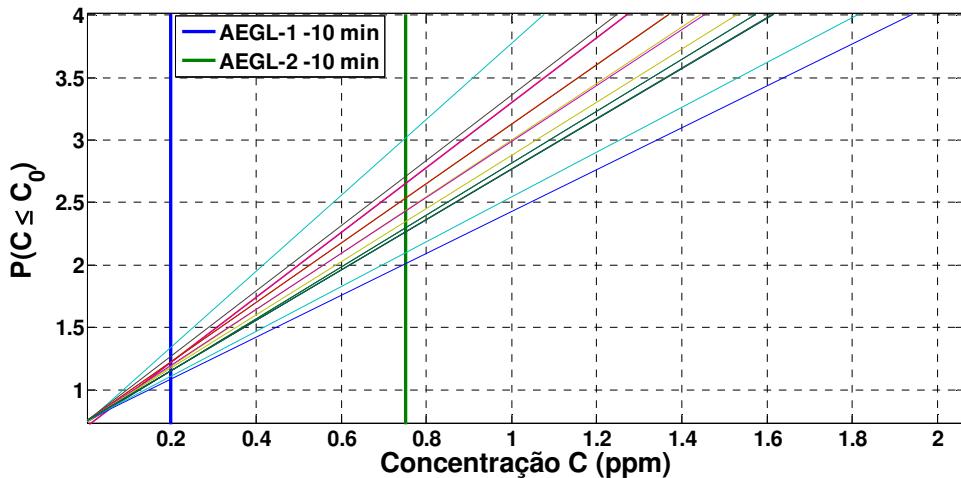


Figura 49. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NH_3 oriundo da corrente 2.

Já para um observador distando 500 m de um vazamento oriundo da corrente 2, Figura 49, as probabilidades de se superar o valor AEGL-1 está entre 20 e 40 % e de se superar o AEGL-2 entre 5 e 10%. O resultado para o AEGL - 2 é semelhante aquele encontrado para o mesmo parâmetro adistância de 100 m.

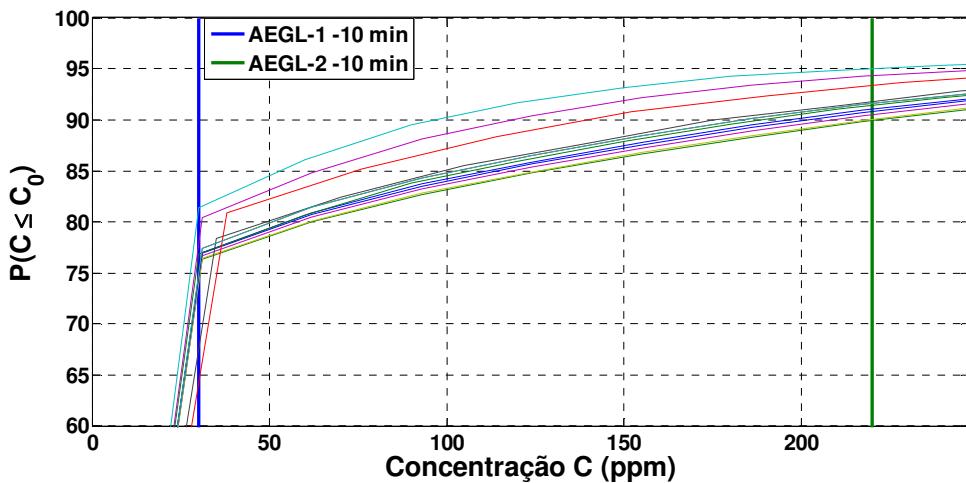


Figura 50. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NH_3 oriundo da corrente 2.

Em relação a um observador distando 1600 m do vazamento (Figura 50), as faixas de probabilidades encontradas são semelhantes àquelas encontradas para um observador a 100 m para os dois valores de referência (AEGL 1 e 2).

Como resultado geral, conclui-se que as incertezas, associadas ao vazamento de NH₃ da Corrente 2 se propagam para os diferentes níveis de referência, mas não se propagam através da distância.

Da Figura 51 à Figura 53 têm-se as curvas de distribuição de probabilidades geradas para vazamentos oriundos da Corrente NH₃.

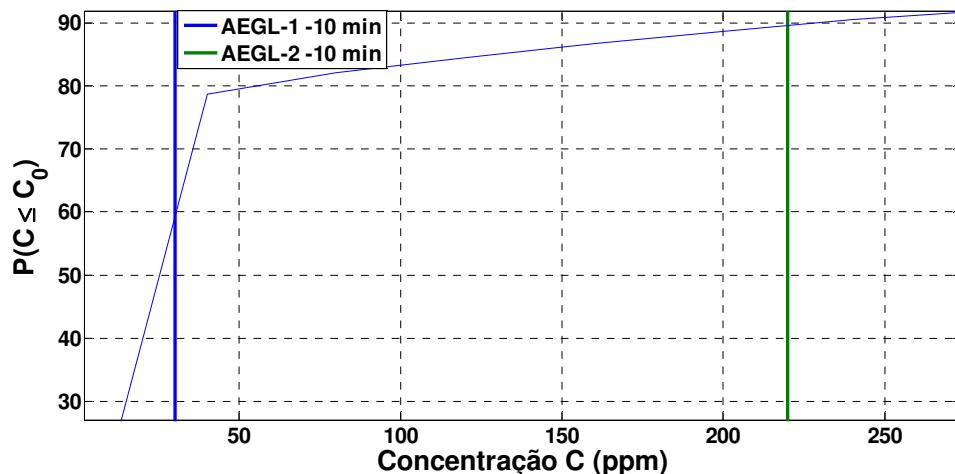


Figura 51. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NH₃ oriundo da corrente NH₃.

Nota-se na Figura 51, primeiramente, que não há intervalos de probabilidade, e sim um único valor. Pois, cada curva de probabilidade está associada a um valor da variável cuja incerteza foi considerada epistêmica, que é, para todos os casos, o coeficiente de descarga. E para a distância de 100 m a partir do vazamento exclusivamente 1 valor para o Cd foi considerado como suficiente para representar toda os demais, ou seja, neste caso as incertezas são irrelevantes. Nota-se que a probabilidade de se superar o valor AEGL – 1 está 5 pontos percentuais inferior ao início da faixa de probabilidades encontrada para o AEGL – 1 a uma distância de 100 m (Figura 48). Enquanto que a probabilidade de superação do valo AEGL – 2 é igual ao valor inicial da respectiva faixa encontrada na Figura 48, o qual seja, 90%.

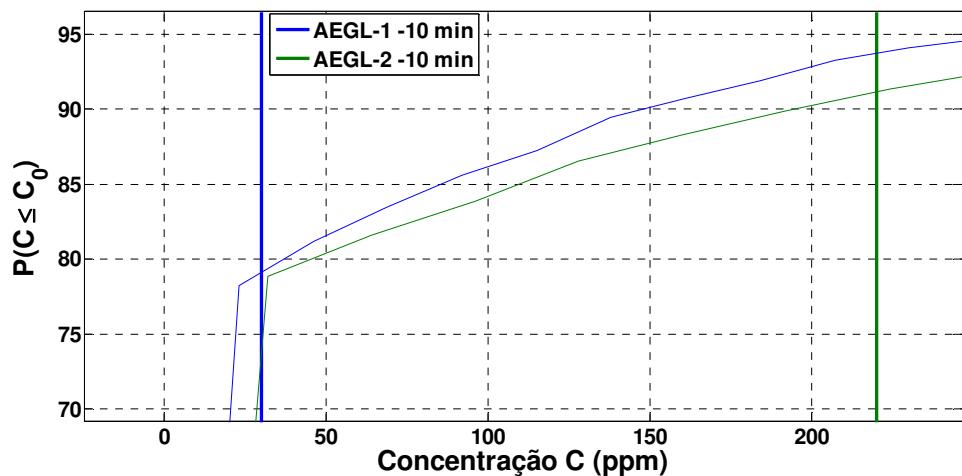


Figura 52.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NH₃ oriundo da corrente NH₃.

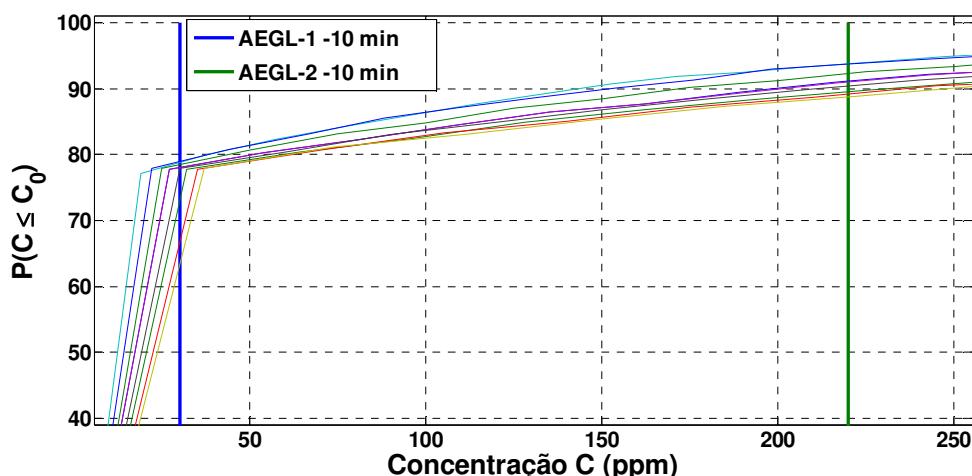


Figura 53. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NH₃ oriundo da corrente NH₃.

Faixas semelhantes àquelas encontradas para as distâncias de 500 e 1600 m a partir de um vazamento na corrente 2 também foram encontradas para as mesmas distâncias para vazamentos a partir da corrente NH₃(Figura 52 e Figura 53). Muito embora a corrente NH₃ contenha amônia pura, enquanto que a corrente 2 não, as incertezas associadas a cada uma das quantidades vazadas, não causam impacto relevante no resultado final.

4.3.2.5 Dióxido de Nitrogênio

Os casos envolvendo o NO₂ contemplam as correntes 4,7 e 8. Devido à similaridade a tabela com a análise de sensibilidade e os gráficos, ambos relacionados à corrente 7 e 8 serão omitidos nesta seção e estarão disponíveis nos Apêndices B e C respectivamente.

Da Figura 54 à Figura 56 têm-se a análise de sensibilidade para o NO₂ decorrente de vazamento na corrente 4, e para toda as distâncias analisadas.

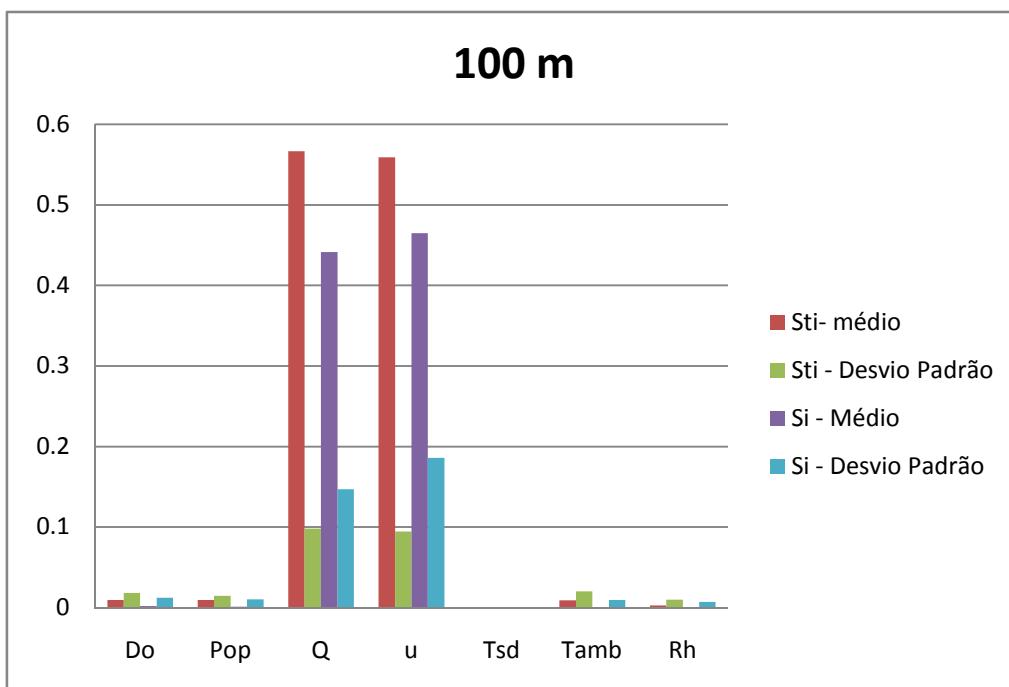


Figura 54. Análise de sensibilidade para o NO₂ na Corrente 4 – 100 m.

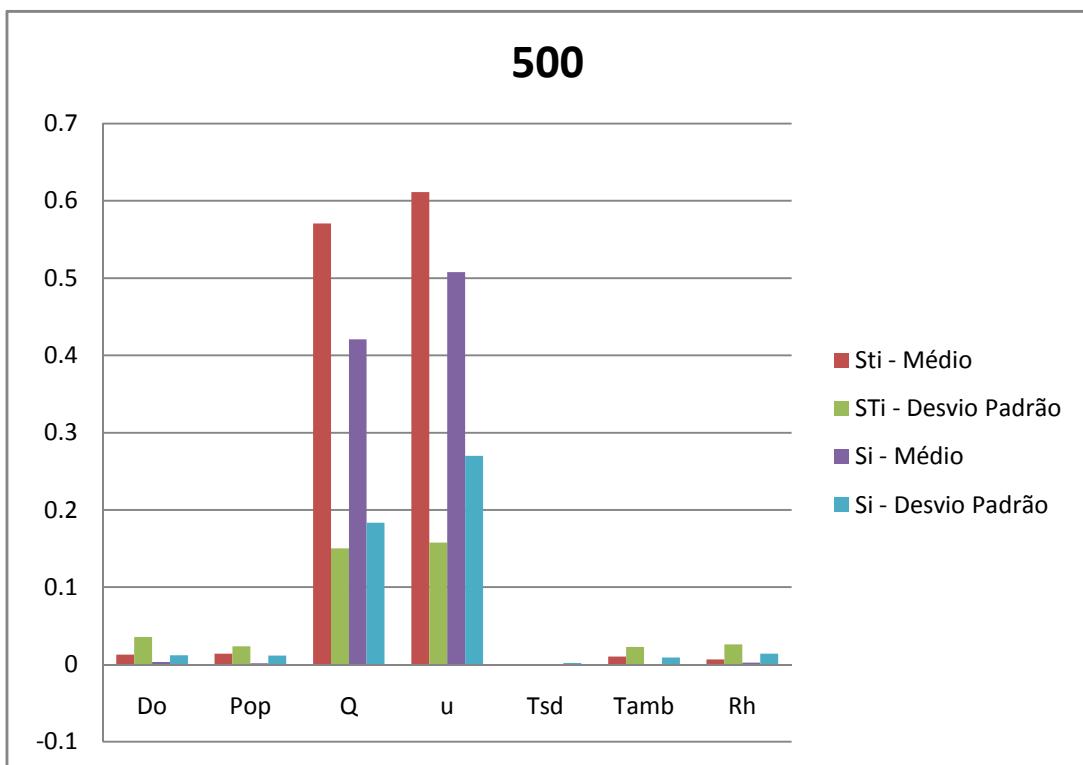


Figura 55. Análise de sensibilidade para o NO₂ na Corrente 4 – 500 m.

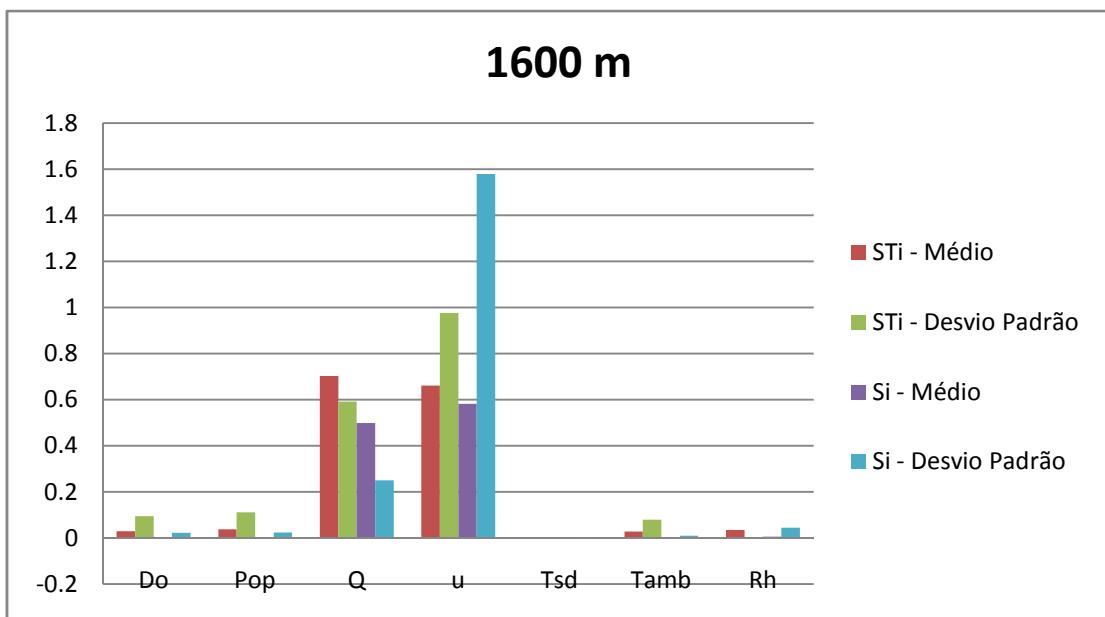


Figura 56. Análise de sensibilidade para o NO₂ na Corrente 4 – 1600 m.

Faz - se necessário relembrar que a porcentagem de casos segundo o qual os vazamentos oriundos das correntes contendo NO₂ são semelhantes entre esse e SO₂, são respectivamente 20 e 21%. Essa semelhança se repete nos gráficos, referente à análise de sensibilidade. Inicialmente, na distância de 100 m (Figura 54) os valores de S_{Ti} são para a velocidade do vento vazão de descarga 0,56 e 0,57 respectivamente; para a distância de 500 m, os valores são 0,57 e 0,61 (Figura 55). Logo, até a distância de 500 m o gás se comporta como “moderadamente” pesado, a partir desse ponto os valores de desvio padrão são maiores que as respectivas médias (Figura 56), impossibilitando à assunção de qualquer hipótese.

Na Tabela 22 têm-se a dimensionamento das amostras para cada variável e em toda as correntes contendo NO₂.

Tabela 22. Tamanho da amostra referente ao NO₂ para todas as variáveis.

Variável	Corrente	Tamanho		
		100 m	500 m	1600 m
Cd	4	16	16	16
Do	4	1023	1019	1019
U	4	217	130	77
C _d	7	17	17	17
Do	7	1050	1050	1049
U	7	238	151	78
C _d	8	17	17	17
Do	8	1042	1047	1047
U	8	127	151	81

Da Figura 57 à Figura 62 têm-se as curvas de distribuição de probabilidades para os três pontos analisados. Nota-se que para o comparativo entre as curvas de distribuição a valor AEGL-1, tem-se faixas de probabilidade 13 a 30(100 m) até 25 a 45%(1600 m). Ou seja, não importando a distância, a

maioria dos casos superaria a concentração AEGL-1. Já para o AEGL – 2, as probabilidades de se superar tal valor é, em todos os casos referentes a 4, menores do que 1%.

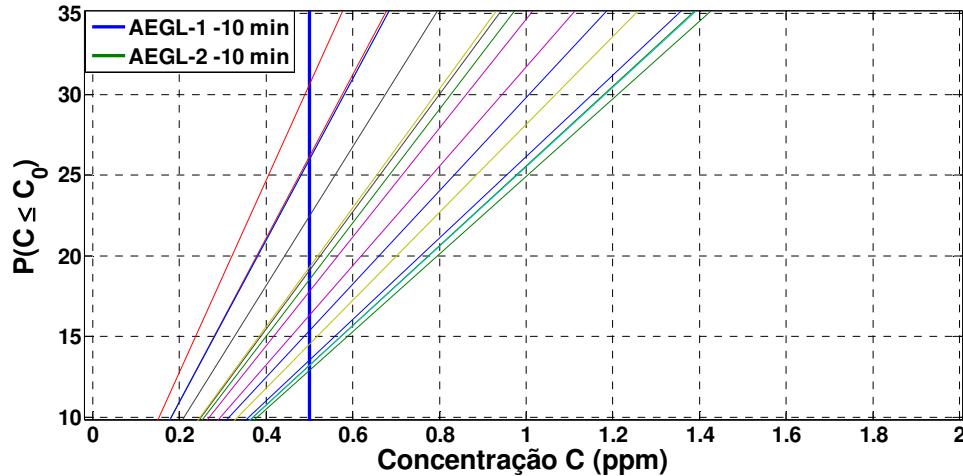


Figura 57.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 4.

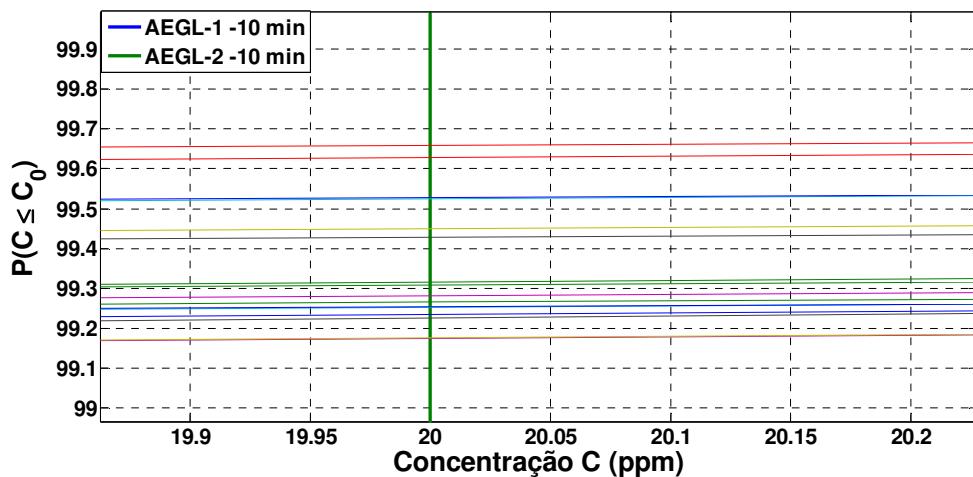


Figura 58.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 2.

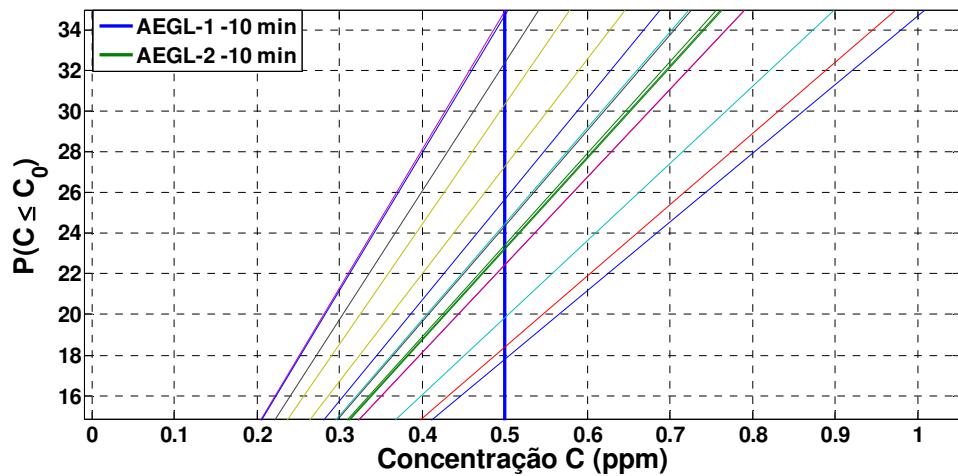


Figura 59.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 1.

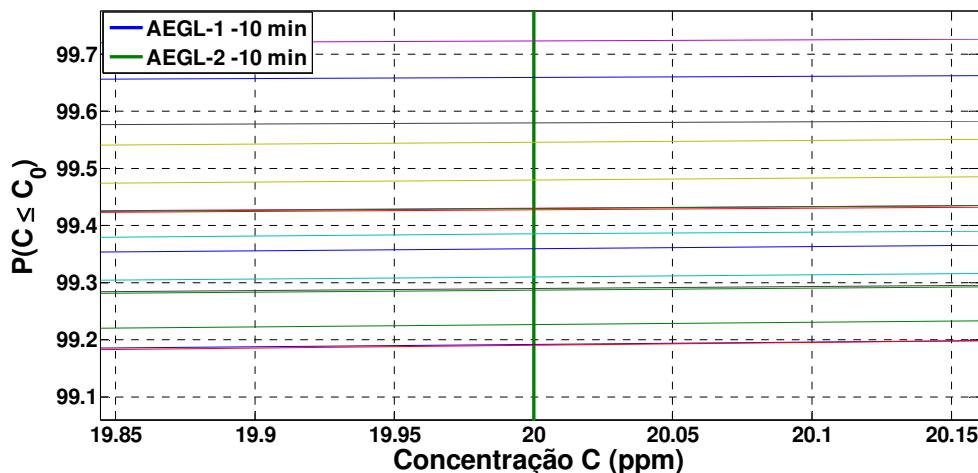


Figura 60.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 2.

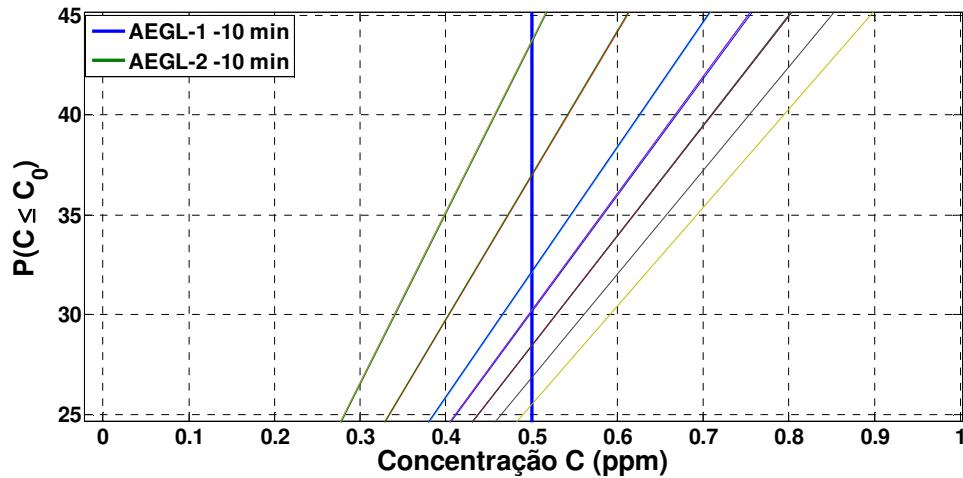


Figura 61.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 1.

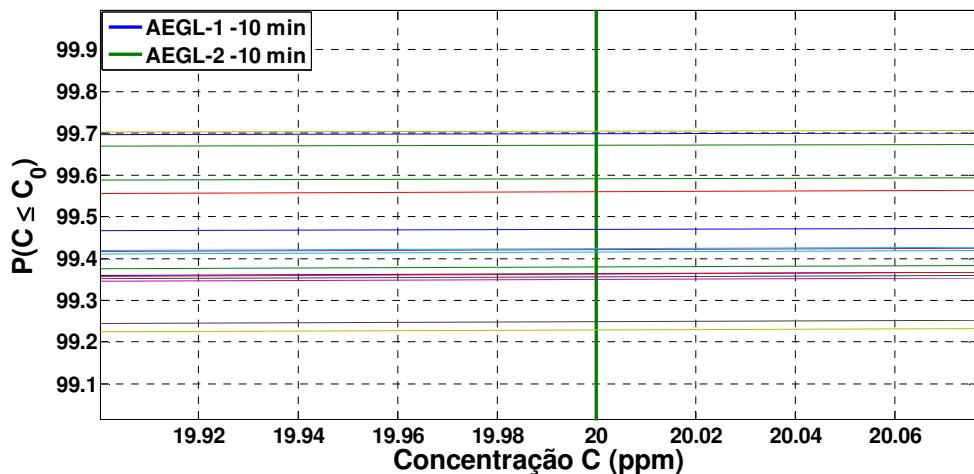


Figura 62.Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 4 comparadas com o AEGL- 2.

5 CONCLUSÃO

A simulação estacionária do processo SNOX® bem como a escolha do modelo de reator de Gibbs mostram-se satisfatórios aos objetivos que fora proposto uma vez que os resultados obtidos para conversão dos principais efluentes (SO_2 e NO_2) coincidiram com aqueles disponíveis na literatura pesquisada.

A partir da simulação do processo em ambiente Hysys® foi definido, adequadamente, quais os gases e quais suas concentrações iniciais a serem utilizadas para simulação e dispersão dos gases circulantes na unidade SNOX®.

A técnica da decomposição das variâncias mostrou-se como uma técnica útil, e de fácil implementação para análise de modelos de grande complexidade (quantidade significativa de equações), como os aqui simulados em conjunto.

Através dos índices que de sensibilidade total e sensibilidade principal, disponibilizado pela técnica da decomposição das variâncias, foi possível analisar não somente o comportamento dos gases ao longo da linha de dispersão, como também o comportamento das variáveis cujas incertezas foram escolhidas para analisar. Contudo quando acoplada ao Método de Monte Carlo, torna-se uma técnica de alto custo computacional.

Através destes parâmetros foi possível, por exemplo, reduzir o número de variáveis com incertezas relevantes de 9(Cd, Do, Pop, Q, Rh, Tamb, td, Top, u) para 4 (Cd, Do, Q e u) o que reduz esforços para construção de análises de consequência.

A determinação do tamanho da amostra mostrou-se, mesmo com um nível baixo de confiança (90%), ser uma técnica “super – dimensionadora” uma vez que há, na maioria absolutos casos, superposições de curvas de distribuição de probabilidades ou ainda intervalos estreitos de probabilidades.

Dado um conjunto de incertezas, suas amostras representativas, e as escolhas das funções de distribuição de probabilidades para representá-las, as técnicas de Monte Carlo, no caso, o *Latin Hypercube*, mostraram-se como técnicas adequadas para analisar as propagações de incertezas associadas às variáveis determinadas como relevantes uma vez que, para todos os casos foram calculadas faixas de probabilidades de ocorrência de resultados específicos (Valores AEGL 1 e 2).

Por mais que representações probabilísticas de concentrações não seja procedimento comum, estas formas de apresentação de resultados se mostram efetivos, pois carregam consigo os diversos tipos de informações presentes ou mesmo até a falta de informação concreta, como no caso das incertezas epistêmicas. Desta maneira, o tomador de decisão, terá em mãos, através de um número (uma probabilidade) todo esse conjunto de informações previamente processados.

6 RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Comparar outros modelos com SLAB, dentro do mesmo contexto e verificar se os parâmetros possuem a mesma sensibilidade e se as curvas de distribuição de probabilidades são equivalentes;
- Estudar outras técnicas de dimensionamento de amostras que diminua o superdimensionamento;
- Comparar os resultados obtidos (análise de sensibilidade e dimensionamento das amostras) quando se trata os componentes em separados com aqueles resultados que seriam obtidos quando cada corrente é tratada como um único componente: um pseudo – componente com propriedades médias.

7 REFERÊNCIAS

- ABRAHAMSSON, M. Treatment of Uncertainty in Risk Based Regulations and Standards for Risk Analysis. 2000.
- ABRAHAMSSON, M. **Uncertainty in quantitative risk analysis-characterisation and methods of treatment**Lund, 2002.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological Profile for Ammonia. n. September, p. 269, 2004.
- AIRLIQUID. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - NO.** Disponível em: <<http://www.br.airliquide.com/>>. Acesso em: 2 fev. 2015.
- ALENCAR, J. R. B.; MARQUES, J. A. **Avaliação de Risco Associado a Corrosão Nas Plantas de SNOX da RNEST**12^a Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos. **Anais...**2013
- ALI, T.; BORUAH, H.; DUTTA, P. Modeling Uncertainty in Risk Assessment Using Double Monte Carlo Method. v. 1, n. 4, p. 114–118, 2012.
- AMSTERDAM, H. F. **The use of Monte Carlo Simulatino to quantify the uncertainty in modeled estimates of toxic, radioatin and overpressure impacts resulting from accidentes in large chemical plants.** [s.l.] Peninsula Technikon, 2004.
- API. **Risk-Based Inspection Technology**, 2008.
- API. **API RP 571: Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry**, 2011.
- ARMAND, P.; BROCHETON, F.; POULET, D. Probabilistic safety analysis for urgent situations following the accidental release of a pollutant in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 96, p. 1–10, 2014.
- ARUNRAJ, N. S.; MANDAL, S.; MAITI, J. Modeling uncertainty in risk assessment: An integrated approach with fuzzy set theory and Monte Carlo simulation. **Accident Analysis and Prevention**, v. 55, p. 242–255, 2013.
- ATA, M. Determining the optimal sample size in the Monte Carlo experiments 1. v. 100, n. July, p. 103–108, 2006.
- BEAUJEAN, A A. Sample Size Determination for Regression Models Using Monte Carlo Methods in R. **Practical Assesment, Research & Evaluation**, v. 19, n. 12, 2014.
- BRITTER, R. E. Atmospheric dispersion of dense gases. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 21, p. 317–344, 1989.
- CARBIDE, U. **Título : Bhopal Gas Tragedy Informatio.** Disponível em: <<http://www.bhopal.com/>>. Acesso em: 1 jun. 2015.
- CCPS. **Guidelines for Use of Vapor Cloud Dispersion Models.** 2^o ed. ed. New York: AIChE, 1996.
- CCPS. **Guidelines for Consequence Analysis of chemical realeses.** 1^o. ed.

- New York: AIChE, 1999.
- CHAMBERLIN, A. **A must-know guide to BP and the recent Deepwater Horizon ruling.** Disponível em: <<http://marketrealist.com/2014/09/deepwater-horizon-spill-may-led-bps-restructuring/>>. Acesso em: 8 abr. 2015.
- DAI, W. **Applying Proper Dispersion Models for Industrial Accidental Releases.** [s.l.: s.n.].
- DANTAN, J. Y. et al. Tolerance analysis approach based on the classification of uncertainty (aleatory/epistemic). **Procedia CIRP**, v. 10, p. 287–293, 2013.
- DEAVES, D. M. Dense gas Dispersion Modelling. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 5, p. 219–227, 1992.
- DURRANI, S. M. The SNOX Process: A sucess Story. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 2, p. 88–90, maio 1994.
- EBADI, T.; MEYSAMI, H.; ZOHDIRAD, H. Worst-case identification of gas dispersion for gas detector mapping using dispersion modeling. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 26, n. 6, p. 1407–1414, nov. 2013.
- ERMAK, D. **User's Manual for SLAB: An Atmospheric Dispersion Model For Denser Than Air releases**, 1990.
- FABER, M. H. On the Treatment of Uncertainties and Probabilities in Engineering Decision Analysis. **Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering**, v. 127, n. 3, p. 243, 2005.
- FLOQUET, P.; MARSDEN, E.; PANDYA, N. **18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering.** [s.l.] Elsevier, 2008. v. 25
- HELTON, J. C.; DAVIS, F. J.; JOHNSON, J. D. A comparison of uncertainty and sensitivity analysis results obtained with random and Latin hypercube sampling. **Reliability Engineering and System Safety**, v. 89, p. 305–330, 2005.
- HELTON, J. C.; JOHNSON, J. D.; SALABERRY, C. J. **Survey of sampling based methods for uncertainty and sensitivity analysis** Sandia National laboratories. Albuquerque: [s.n.].
- HOMMA, T.; SALTELLI, A. Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. **Reliability Engineering & System Safety**, v. 52, n. 1, p. 1–17, 1996.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Antropometria e estado nutricional de crianças, adolescentes e adultos no Brasil.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2_009_encaa/defaulttabpdf_brasil.shtml>. Acesso em: 2 fev. 2015.
- INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental Health Criteria: Ammonia.** Geneva: [s.n.].
- JANSEN, M. J. W. Analysis of variance designs for model output. **Computer Physics Communications**, v. 117, n. 1, p. 35–43, 1999.
- JIA, C.; BATTERMAN, S. A.; RELYEA, G. E. Variability of indoor and outdoor

- VOC measurements: an analysis using variance components. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 169, p. 152–9, out. 2012.
- KHAN, F. I.; ABBASI, S. . Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 12, n. 5, p. 361–378, set. 1999.
- KHAN, F. I.; ABBASI, S. . Modelling and simulation of heavy gas dispersion on the basis of modifications in plume path theory. **Journal of Hazardous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 15–30, dez. 2000.
- KIUREGHIAN, A. DER; DITLEVSEN, O. Aleatory or epistemic? Does it matter? **Structural Safety**, v. 31, n. 2, p. 105–112, 2009.
- LAGAZI, I.; MÉSZÁROS, R.; GELYBÓ, G. **Atmospheric chemistry**. 1. ed. [s.l.] Eötvös Loránd University, 2013. v. 1
- LAURIDSEN, K.; CHRISTOU, M.; AMENDOLA, A. Assessing the Uncertainties in the Process of Risk Analysis of Chemical Establishments: Part II. **Management**, v. 1344, 2002.
- LAURIDSEN, K.; KOZINE, I.; MARKERT, F. **Assessment of Uncertainties in Risk Analysis of Chemical Establishments The ASSURANCE project Final summary report**. [s.l.: s.n.]. v. 1344
- LI, Y.; CHEN, D.; CHENG, S. An improved model for heavy gas dispersion using time-varying wind data: Mathematical basis, physical assumptions, and case studies. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 36, p. 20–29, jul. 2015.
- LOUVAR, J.; CROWL, D. **Chemical Process Safety**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- MARIANO, J. B. **Impactos Ambiais do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- MARKOWSKI, A. S.; MANNAN, M. S.; KOTYNIA A., A. Uncertainty aspects in process safety analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 23, n. 3, p. 446–454, 2010.
- MARTINS, W. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – H2S**. Disponível em: <<http://www.praxair.com.br>>. Acesso em: 1 jun. 2015.
- MATALA, A. **Sample Size Requirement for Monte Carlo simulations using Latin Hypercube Sampling**. Helsinki: Helsinki University of Technology, 2008.
- MCKAY, M. D.; BECKMAN, R. J.; CONOVER, W. J. Comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. **Technometrics**, v. 21, n. 2, p. 239–245, 1979.
- MICHELS, L.; LAVICH, R.; CHRISTENSEN, T. Treatment Concept and Why Petrobras Chose This Type of Solution for Their New Rnest Refinery in. p. 1–9, 2010.
- NIOSH. **Occupational exposure to oxides of nitrogen**, 1976.
- NOSSENT, J.; ELSEN, P.; BAUWENS, W. Sobol' sensitivity analysis of a

complex environmental model. **Environmental Modelling & Software**, v. 26, n. 12, p. 1515–1525, 2011.

OEHHA. Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne ToxicantsOffice os Environmental health Hazars Assessment. California: [s.n.]

OOMS, G. A new method for the calculation of the plume path of gases emitted by a stack. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 6, n. 12, p. 899–909, dez. 1972.

PATÉ-CORNELL, M. E. Uncertainties in risk analysis: Six levels of treatment. **Reliability Engineering & System Safety**, v. 54, p. 95–111, 1996.

PEDRONI, N.; ZIO, E.; FERRARIO, E. Hierarchical propagation of probabilistic and non-probabilistic uncertainty in the parameters of a risk model. **Computers and Structures**, v. 126, p. 199–213, 2013.

PRITCHARD, J. Ammonia–Toxicological Overview. **Health Protection Agency, CHAPD HQ**, 2007.

SALTELLI, A.; ANNONI, P.; AZZINI, I. Variance based sensitivity analysis of model output. Design and estimator for the total sensitivity index. **Computer Physics Communications**, v. 181, n. 2, p. 259–270, 2010.

SALTELLI, A.; RATTO, M.; ANDRES, T. **Global sensitivity analysis: the primer**. 1º. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2008.

SCARGIALI, F.; DI RIENZO, E.; CIOFALO, M. Heavy Gas Dispersion Modelling Over a Topographically Complex Mesoscale. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 83, n. 3, p. 242–256, maio 2005.

SCPICER, T.; HAVENS, J. **User's Guide For The DEGADIS 2.1** North Caroline, 1989.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Polution to Climate Change**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SESHAN, K. SNOX: The “green”, no-waste, DENOX/DESO2 process. **Applied Catalysis**, v. 54, n. 3, p. N36–N37, out. 1989.

SO, W.; SHIN, D.; YOON, E. S. **An Adapted SLAB model using sensor data for the predictino on the dispersion of hazardous gas releases**. [s.l.] Elsevier, 2008. v. 25

SOBOL, I. M. Título: Sensitivity analysis for non-linear mathematical models. **Mathematical Modelling and Computational Experiment**, v. 1, p. 407–417, 1993.

SONG, X.; BRYAN, B. A.; PAUL, K. I. Variance-based sensitivity analysis of a forest growth model. **Ecological Modelling**, v. 247, p. 135–143, dez. 2012.

SYSTEMS, A. B. B. E. **Snox demonstration project: public Design** Knoxville Tennessee, 1996.

TOPSØE, T. **The Topsøe SNOX Thecnology for cleaning of Fuel gas from combustion of Petroleum coke and High Sulphur Petroleum Residues**,

2006.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant Design**. 2. ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2013.

US EPA. Policy for Use of Probabilistic Analysis in. 1997.

VALE, F. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – SO₂**. Disponível em: <www.valefertilizantes.com>. Acesso em: 1 jun. 2015.

VAN THRIEL, C.; SCHÄPER, M.; KLEINBECK, S. Sensory and pulmonary effects of acute exposure to sulfur dioxide (SO₂). **Toxicology letters**, v. 196, n. 1, p. 42–50, 16 jun. 2010.

VOSE, D. **Risk Anaysis - A quantitative guide**. 3º. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2008.

WYSS, G.; JORGENSEN, K. A user's guide to LHS: Sandia's Latin hypercube sampling software. **Tutorial**, n. February, 1998.

APÊNDICE A - COMPOSIÇÕES OBTIDAS NAS SIMULAÇÕES DA UNIDADE SNOX®

Tabela 23. Composições em ppm para todas as correntes.

Apêndice B - TABELAS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

SO_2

Tabela 24. Análise de Sensibilidade para SO_2 na corrente 4.

Variável	$S_{\text{Ti}}(\mu)$			$S_{\text{Ti}}(\sigma)$		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,013	0,016	0,033	0,024	0,041	0,079
P_{op}	0,011	0,009	0,023	0,023	0,016	0,063
Q	0,558	0,562	0,698	0,095	0,139	0,675
U	0,560	0,621	0,543	0,091	0,170	0,130
Tsd	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001
T_{amb}	0,004	0,005	0,012	0,009	0,010	0,037
Rh	0,001	0,003	0,005	0,004	0,012	0,015

Tabela 25. Análise de Sensibilidade para SO_2 na corrente 6.

Variável	$S_{\text{Ti}}(\mu)$			$S_{\text{Ti}}(\sigma)$		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,006	0,003	0,002	0,003	0,003	0,002
P_{op}	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Q	0,560	0,611	0,645	0,054	0,066	0,075
U	0,694	0,646	0,584	0,070	0,071	0,074
Tsd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
T_{amb}	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Rh	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 26.Análise de Sensibilidade para SO₂ na corrente 7.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,0109	0,0114	0,0320	0,0272	0,0196	0,0924
P _{op}	0,0093	0,0221	0,1356	0,0237	0,0784	0,7868
Q	0,5698	0,5768	0,7921	0,1369	0,1653	0,9712
U	0,6387	0,6940	0,6650	0,1585	0,2474	0,5364
T _{sd}	2x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁶	5x10 ⁻⁶	7x10 ⁻⁶
T _{amb}	0,0105	0,0246	0,0749	0,0252	0,1094	0,4077
Rh	0,0016	0,0018	0,0147	0,0059	0,0055	0,0801

Tabela 27. Análise de Sensibilidade para SO₂ na corrente 8.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,0101	0,0102	0,0170	0,0288	0,0429	0,0957
P _{op}	0,0429	0,0455	0,0482	0,0621	0,2034	0,3094
Q	0,5830	0,5594	0,6609	0,1130	0,1392	0,2927
U	0,6182	0,6738	0,6009	0,1707	0,1527	0,1464
T _{sd}	2,9x10 ⁻⁶	8x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	8x10 ⁻⁵
T _{amb}	0,0185	0,0147	0,0098	0,0338	0,0326	0,0291
Rh	0,0029	0,0025	0,0023	0,0105	0,0122	0,0091

H₂S**Tabela 28.** Análise de Sensibilidade para H₂S na corrente 1.

Variável	S_{Ti}(μ)			S_{Ti}(σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,005	0,015	0,070	0,016	0,097	0,588
P _{op}	0,005	0,017	0,068	0,016	0,108	0,588
Q	0,608	0,582	0,670	0,118	0,149	0,165
U	0,571	0,636	0,596	0,127	0,189	0,262
Tsd	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001
T _{amb}	0,005	0,012	0,046	0,014	0,066	0,379
Rh	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,005

Tabela 29. Análise de Sensibilidade para H₂S na corrente 2.

Variável	S_{Ti}(μ)			S_{Ti}(σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,0079	0,0052	0,0036	0,0022	0,0017	0,010
P _{op}	0,88	0,88	0,88	0,39	0,39	0,40
Q	0,93	0,83	0,69	0,089	0,11	0,15
U	0,15	0,35	0,56	0,020	0,06	0,20
Tsd	3,6x10 ⁻⁷	9,8x10 ⁻⁵	2,86x10 ⁻⁴	5,1x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻⁴
T _{amb}	2,2x10 ⁻⁴	4,3x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁴	8,53x10 ⁻⁷	1,4x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁴
Rh	2,4x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻⁵	5,17x10 ⁻⁷

Tabela 30. Análise de sensibilidade para o H₂S na corrente 5.

Variável	S_{Ti}(μ)			S_{Ti}(σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m

Do	0,0011	$6,9 \times 10^{-5}$	$5,56 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-5}$
P _{op}	$8,3 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$7,7 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-5}$
Q	0,72	0,70	0,68	0,10	0,12	0,11
U	0,48	0,51	0,52	0,074	0,085	0,084
Tsd	$5,7 \times 10^{-10}$	$5,7 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-9}$	4×10^{-7}	$1,6 \times 10^{-5}$
T _{amb}	$6,9 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
Rh	$3,2 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$

Tabela 31. Análise de sensibilidade para o H₂S na corrente 7.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	3×10^{-4}	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
P _{op}	0,0016	0,0016	$9,0 \times 10^{-4}$	0,0013	0,0018	0,0016
Q	0,63	0,59	0,62	0,11	0,13	0,16
U	0,56	0,64	0,63	0,10	0,14	0,17
Tsd	2×10^{-8}	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$
T _{amb}	2×10^{-5}	$7,0 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
Rh	4×10^{-5}	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$8,36 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-4}$



Tabela 32. Análise de sensibilidade do SO₃ na corrente 9.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
D _o	0,023	0,028	0,076	0,033	0,074	0,25
P _{op}	0,022	0,025	0,082	0,030	0,057	0,34
Q	0,65	0,60	0,69	0,13	0,15	0,23
U	0,53	0,62	0,63	0,11	0,17	0,32
T _{sd}	1,4x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁴	4,7x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻⁴
T _{amb}	0,021	0,020	0,11	0,027	0,04	0,46
Rh	0,0035	0,0065	0,058	0,0077	0,036	0,51

NH₃**Tabela 33.** Análise de sensibilidade do NH₃ na corrente 2.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
D _o	0,12	0,031	0,012	0,046	0,068	0,0037
P _{op}	0,0082	0,0035	0,0020	0,0015	0,0013	8,4x10 ⁻⁴
Q	0,54	0,43	0,41	0,057	0,026	0,024
U	0,81	0,81	0,79	0,0375	0,0379	0,0402
T _{sd}	5,4x10 ⁻⁴	9,5x10 ⁻¹⁰	1,0x10 ⁻⁷	5,4x10 ⁻¹³	1,6x10 ⁻⁹	7,5x10 ⁻⁸
T _{amb}	0,0012	9,9x10 ⁻⁴	8,2x10 ⁻⁴	7,5x10 ⁻⁴	7,2x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁴
Rh	7,5x10 ⁻⁴	4,7x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴	5,7x10 ⁻⁴	4,3x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻⁴

Tabela 34. Análise de sensibilidade do NH₃ na corrente NH₃.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m

	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	1,5	0,21	0,11	0,26	0,075	0,014
P _{op}	0,017	0,012	0,017	0,0042	0,0013	0,0020
Q	2	0,56	0,43	0,30	0,0521	0,0287
U	0,86	0,87	0,87	0,0387	0,033	0,038
Tsd	0	6,2x10 ⁻¹²	8,1x10 ⁻⁹	0	3,9x10 ⁻¹¹	5,3x10 ⁻⁹
T _{amb}	9,1x10 ⁻⁴	0,0021	0,0029	9,1x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁴	6,4x10 ⁻⁴
Rh	6,2x10 ⁻¹²	9,0x10 ⁻⁴	0,0012	5,1x10 ⁻⁵	2,7x10 ⁻⁴	6,2x10 ⁻¹²

NO₂**Tabela 35.** Análise de sensibilidade do NO₂ na corrente 4.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,0096	0,013	0,030	0,018	0,036	0,095
P _{op}	0,0096	0,014	0,038	0,015	0,024	0,11
Q	0,57	0,57	0,70	0,098	0,15	0,59
U	0,56	0,61	0,66	0,094	0,16	0,98
Tsd	2,5x10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻⁴	4,7x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴	5,0x10 ⁻⁴
T _{amb}	0,0093	0,010	0,028	0,02	0,023	0,080
Rh	0,0027	0,0065	0,034	0,0096	0,026	0,21

Tabela 36. Análise de sensibilidade do NO₂ na corrente 7.

Variável	S _{Ti} (μ)	S _{Ti} (σ)

	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	0,011	0,0057	0,0055	0,027	0,014	0,017
P _{op}	0,089	0,062	0,029	0,063	0,065	0,042
Q	0,58	0,57	0,64	0,018	0,15	0,17
U	0,67	0,70	0,65	0,18	0,23	0,42
Tsd	5,1x10 ⁻⁶	1,4x10 ⁻⁴	4,7x10 ⁻⁴	1,7x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁴	6,1x10 ⁻⁴
T _{amb}	0,037	0,029	0,12	0,043	0,067	0,89
Rh	0,010	0,016	0,14	0,024	0,12	1,34

Tabela 37. Análise de sensibilidade do NO₂ na corrente 8.

Variável	S _{Ti} (μ)			S _{Ti} (σ)		
	100 m	500 m	1600 m	100 m	500 m	1600 m
Do	9,4x10 ⁻⁴	6,1x10 ⁻⁴	4,9x10 ⁻⁴	0,0011	4,7x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁴
P _{op}	0,0035	0,038	0,0036	0,0022	0,0026	0,0046
Q	0,68	0,63	0,63	0,079	0,10	0,12
U	0,46	0,53	0,55	0,070	0,09	0,11
Tsd	2,2x10 ⁻⁹	3,1x10 ⁻⁶	9,37x10 ⁻⁵	4,1x10 ⁻⁹	2,0x10 ⁻⁶	5,7x10 ⁻⁵
T _{amb}	9,5x10 ⁻⁴	9,3x10 ⁻⁴	8,4x10 ⁻⁴	3,2x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁴	5,1x10 ⁻⁴
Rh	4,1x10 ⁻⁵	8,3x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁵	7,9x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁴

APÊNDICE C - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES

SO_2

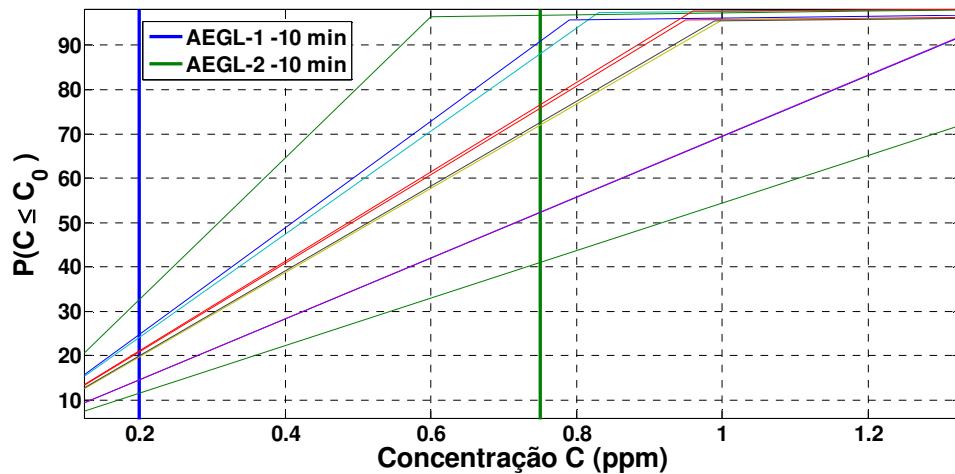


Figura 63. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO_2 oriundo da corrente 4.

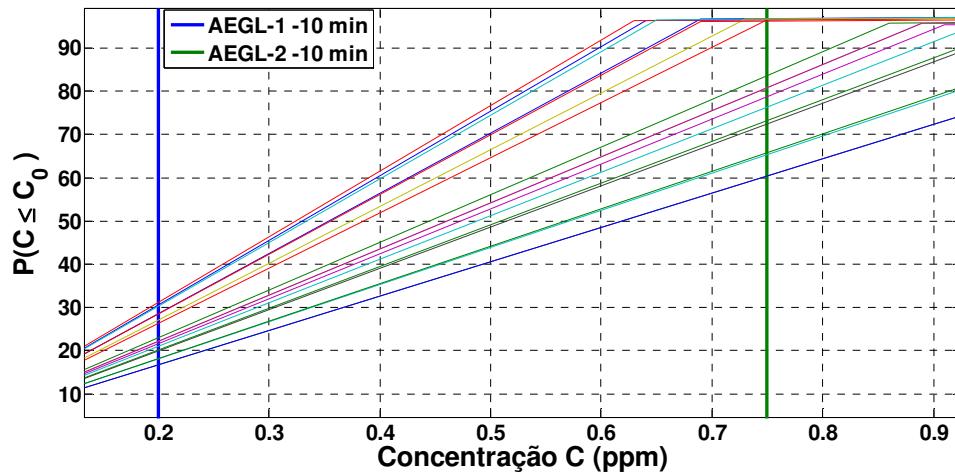


Figura 64. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO_2 oriundo da corrente 4.

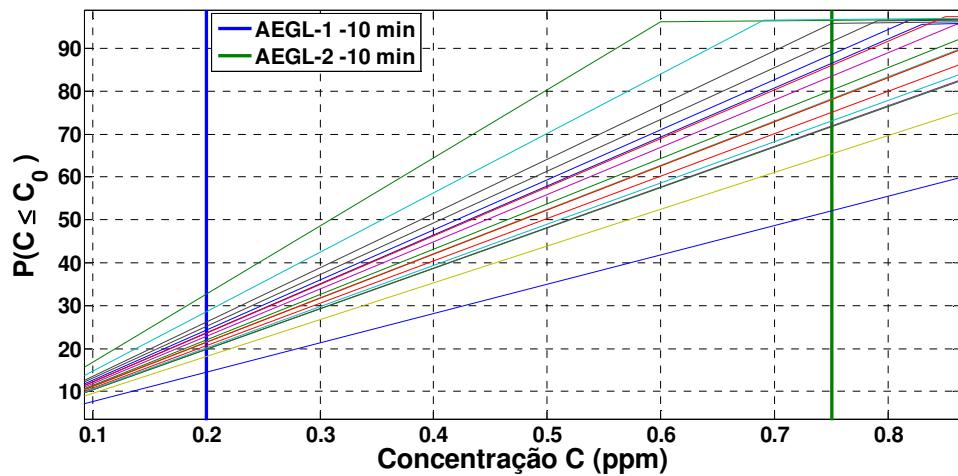


Figura 65. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 4.

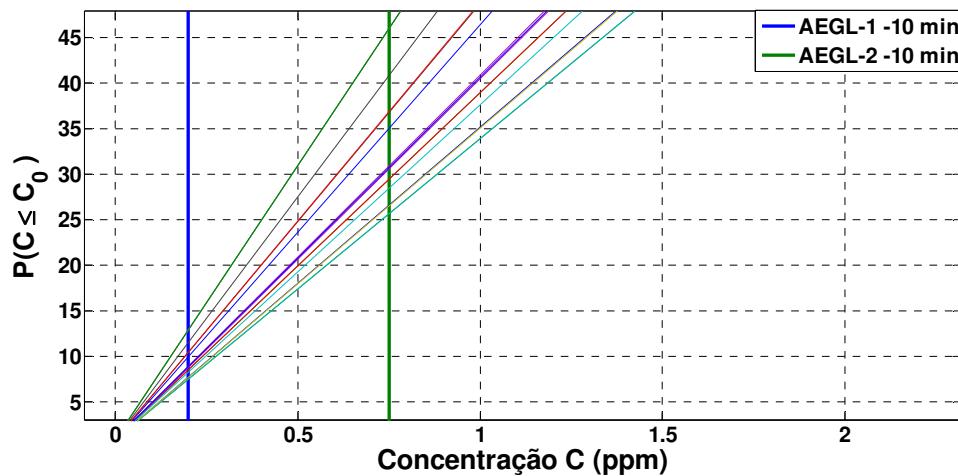


Figura 66. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 8.

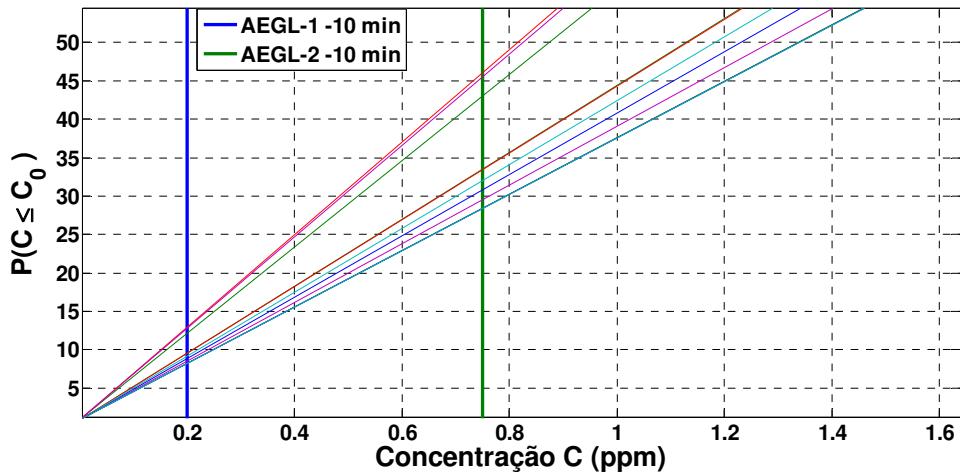


Figura 67. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 8.

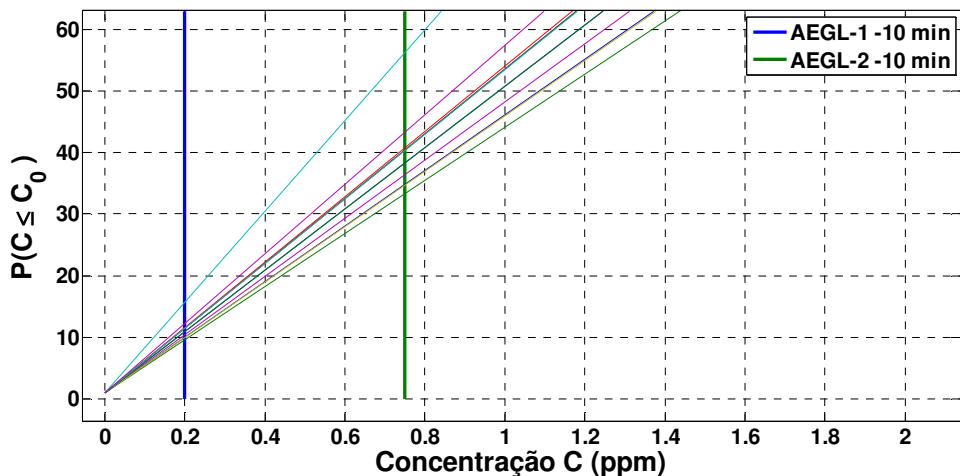


Figura 68. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de SO₂ oriundo da corrente 8.

H_2S

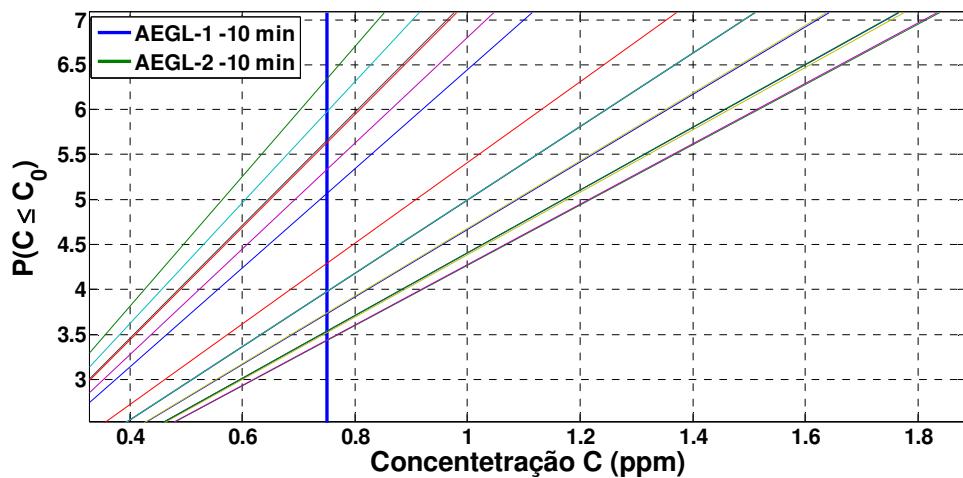


Figura 69. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H_2S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 1.

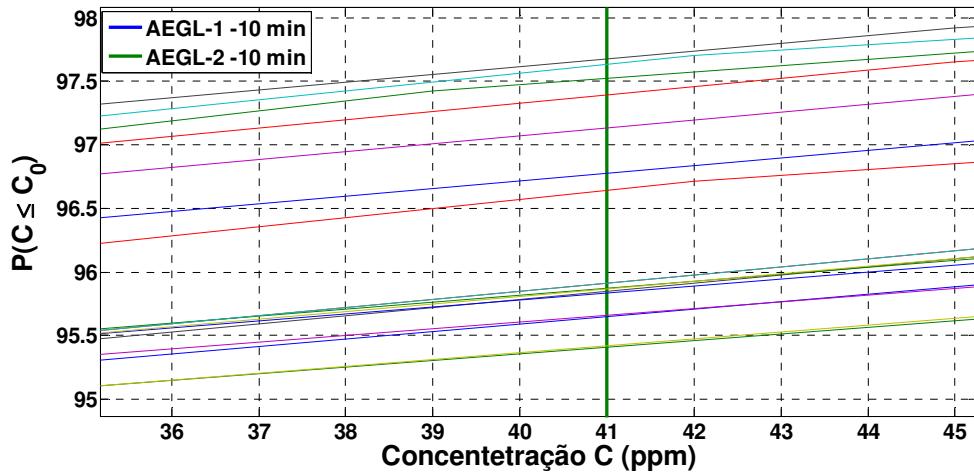


Figura 70. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H_2S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 2.

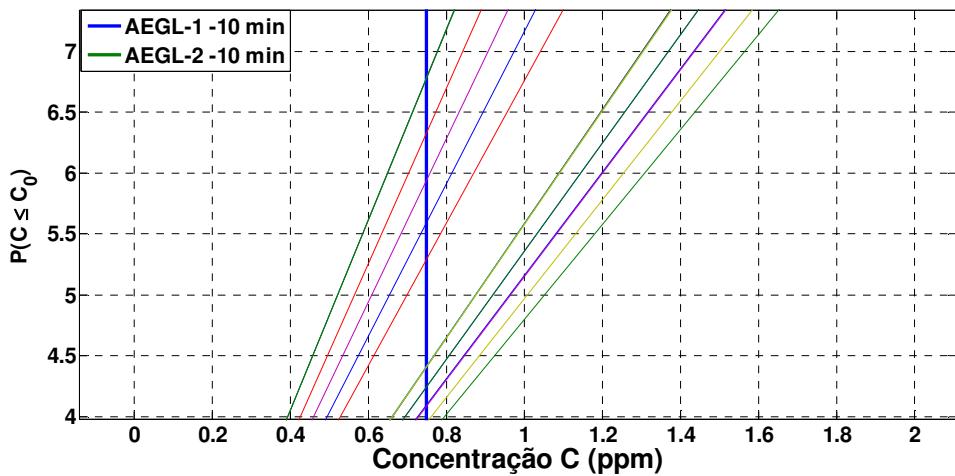


Figura 71. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 1.

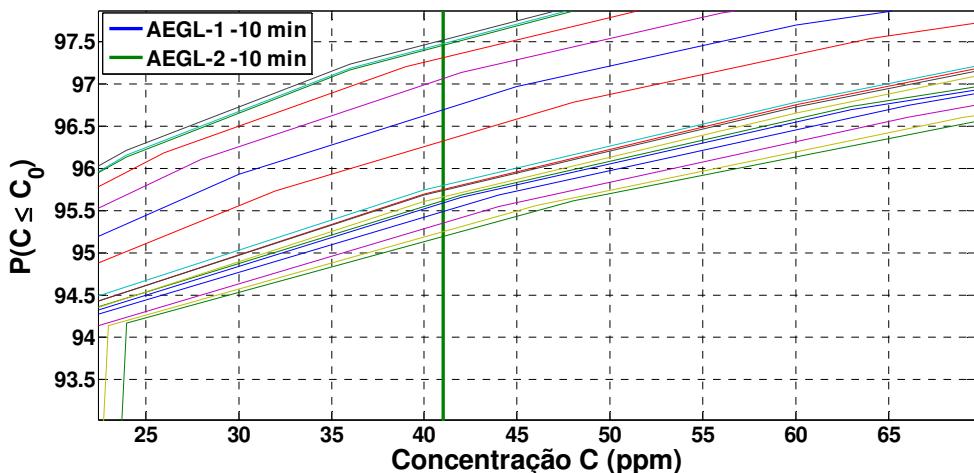


Figura 72. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 2.

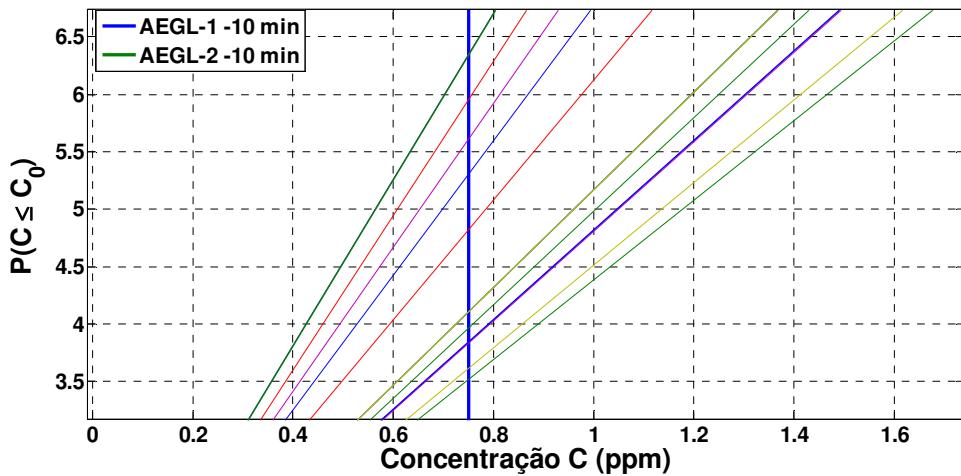


Figura 73. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 1.

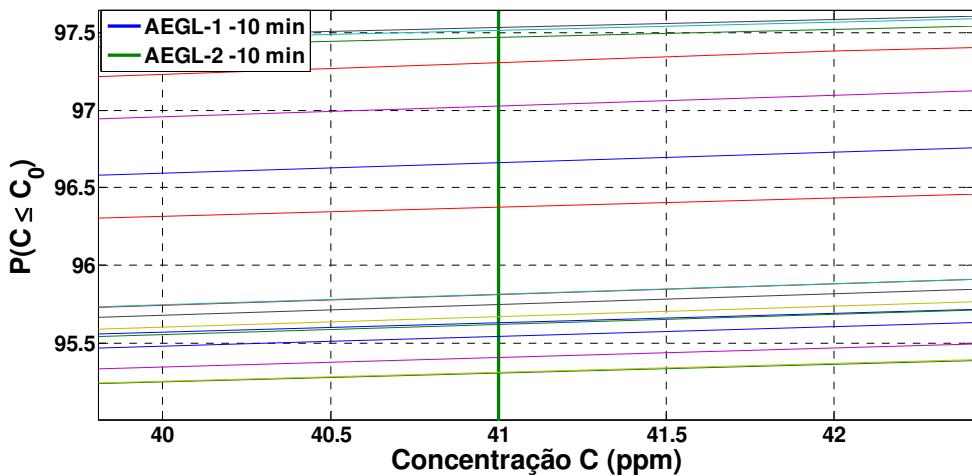


Figura 74. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 1 comparadas com o AEGL – 2.

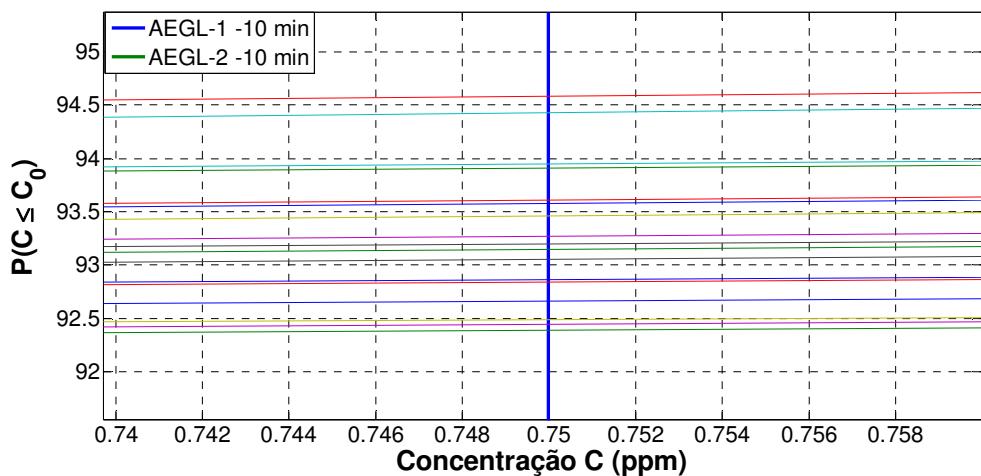


Figura 75. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 1.

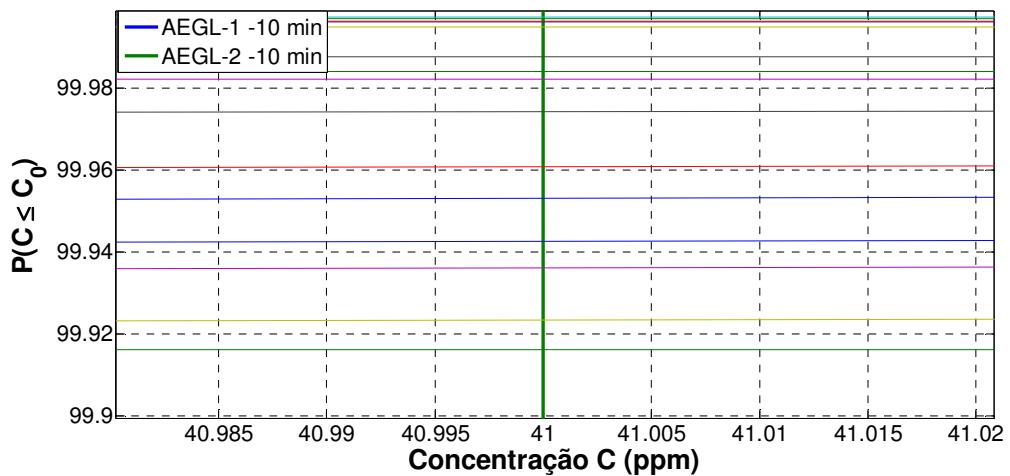


Figura 76. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 2.

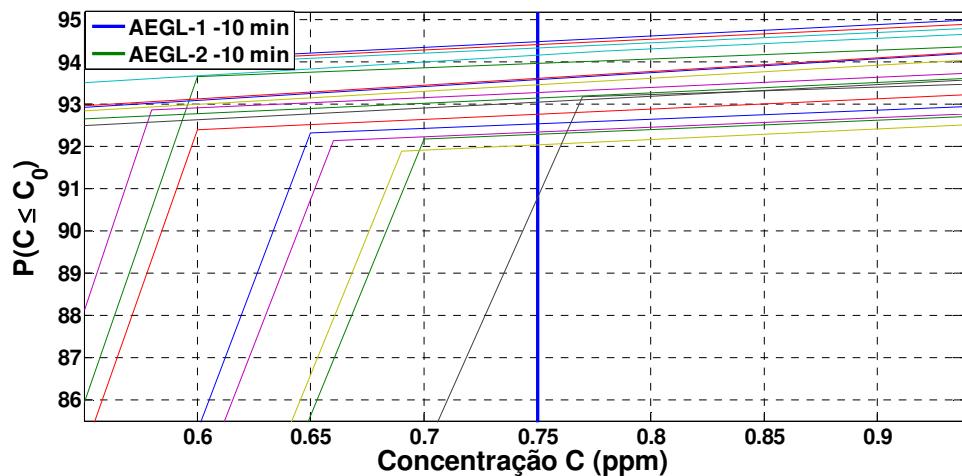


Figura 77. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 1.

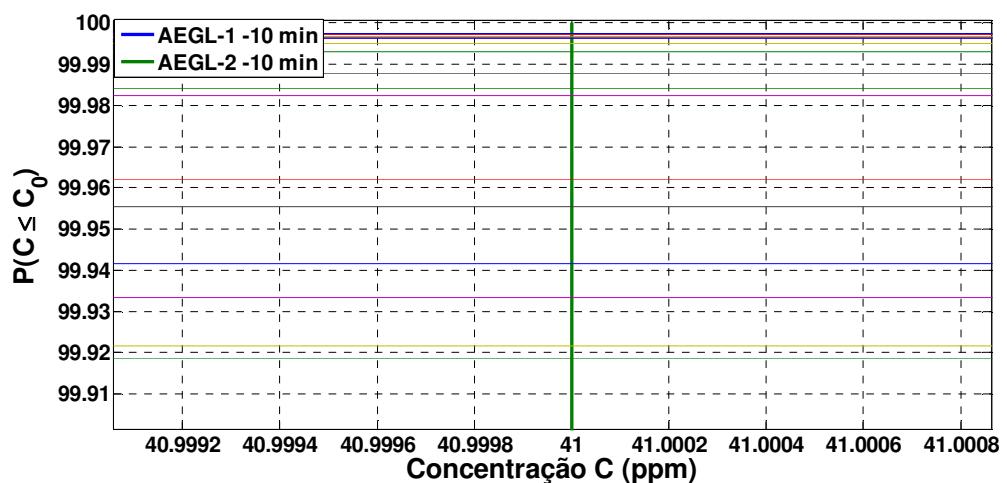


Figura 78. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 2.

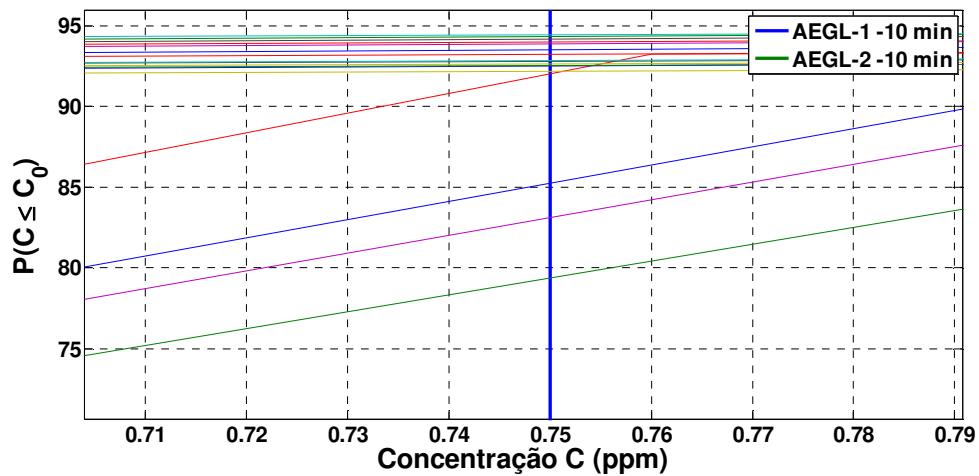


Figura 79. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 1.

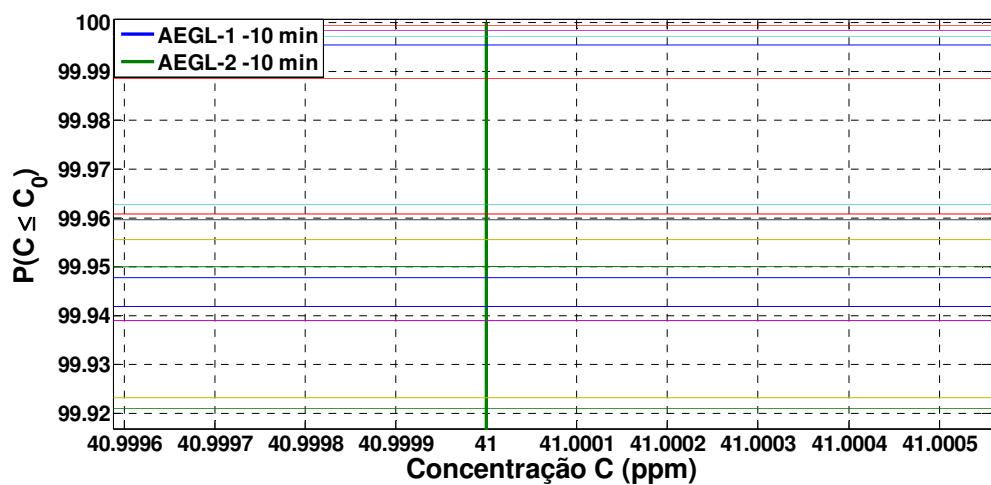


Figura 80. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 5 comparadas com o AEGL – 2.

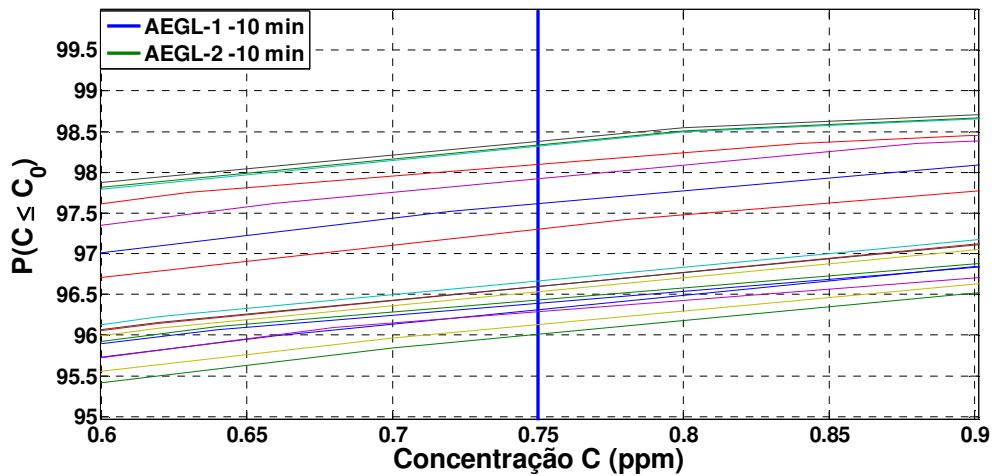


Figura 81. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1.

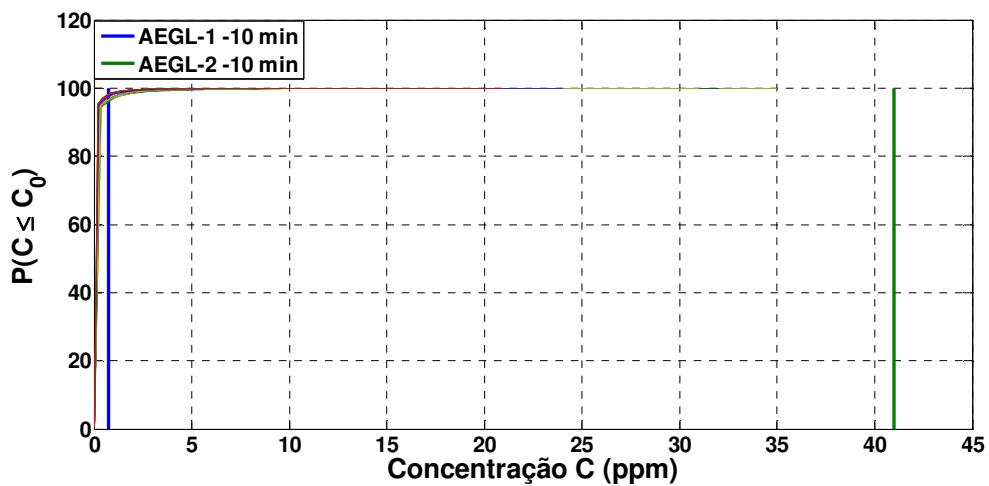


Figura 82. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2.

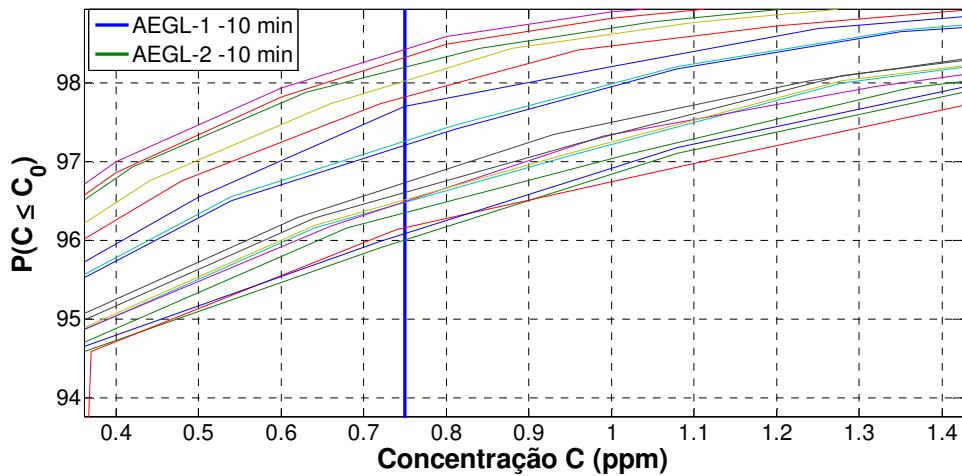


Figura 83. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1.

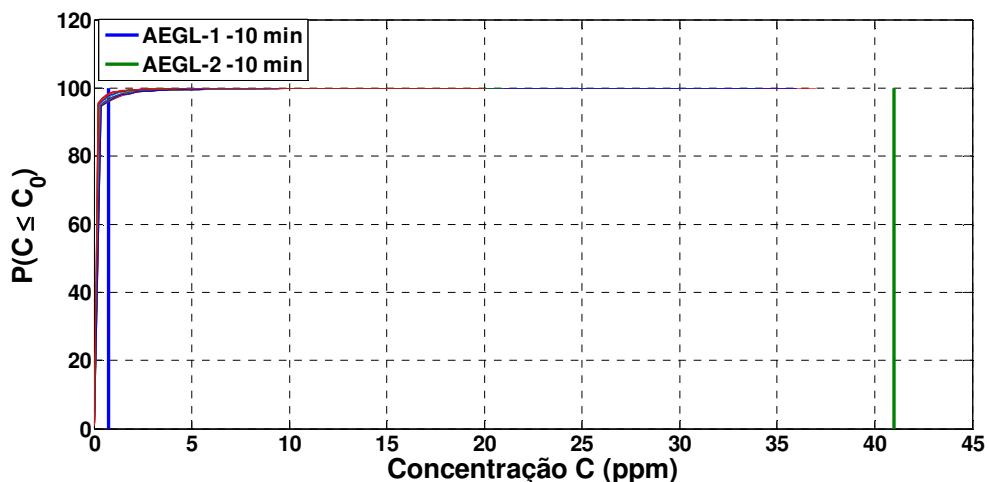


Figura 84. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1 e 2.

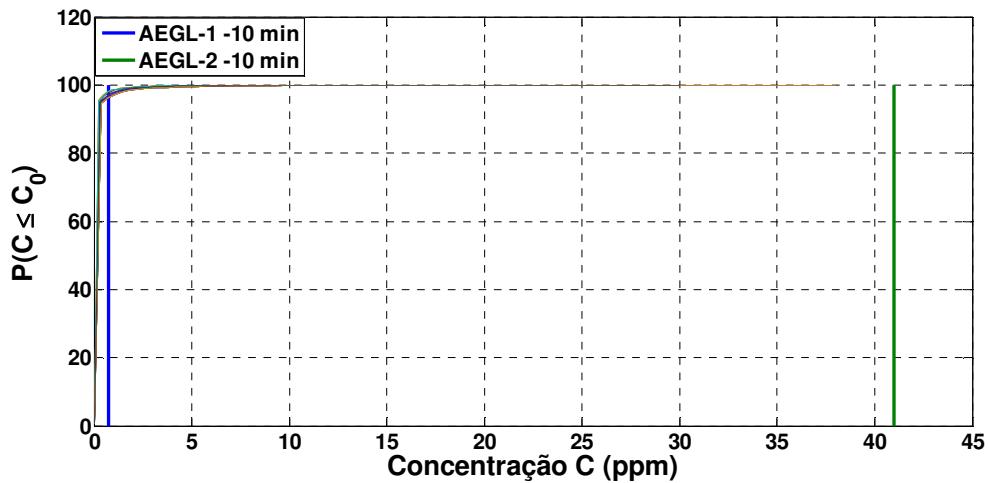


Figura 85. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de H₂S oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1 e 2.

NO_2

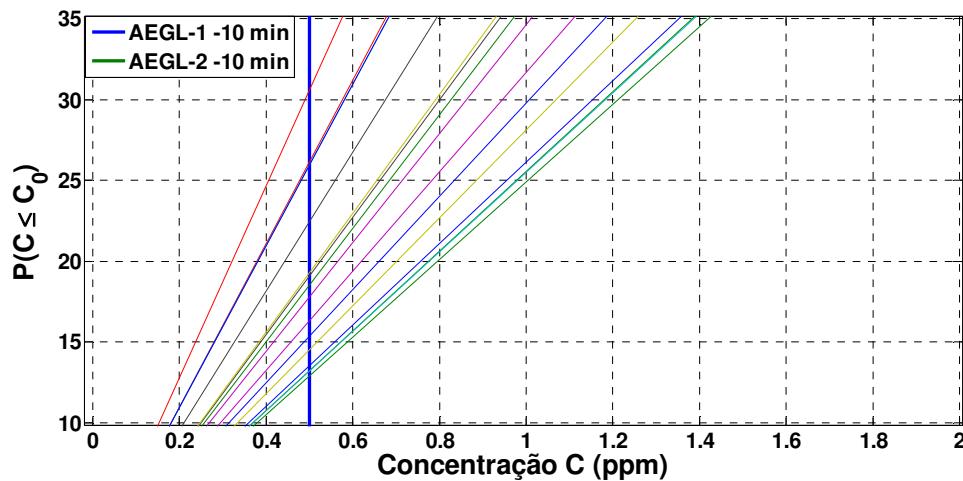


Figura 86. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO_2 oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1.

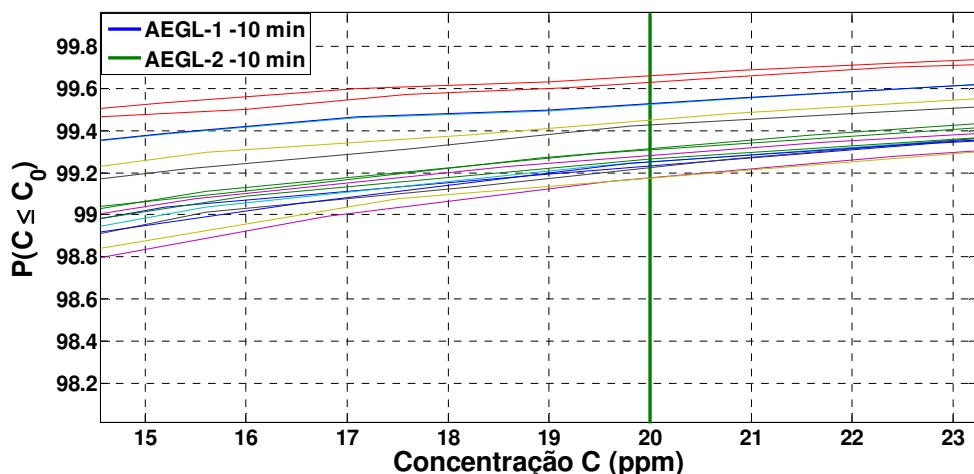


Figura 87. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO_2 oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2.

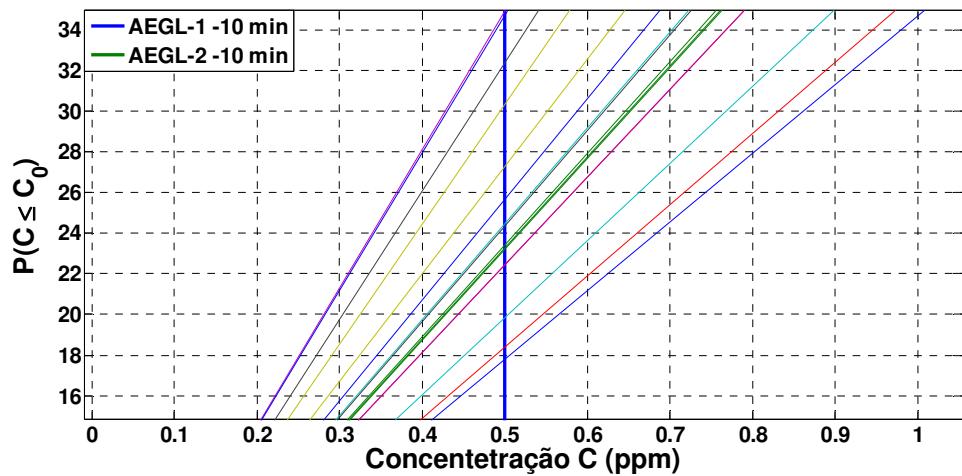


Figura 88. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1.

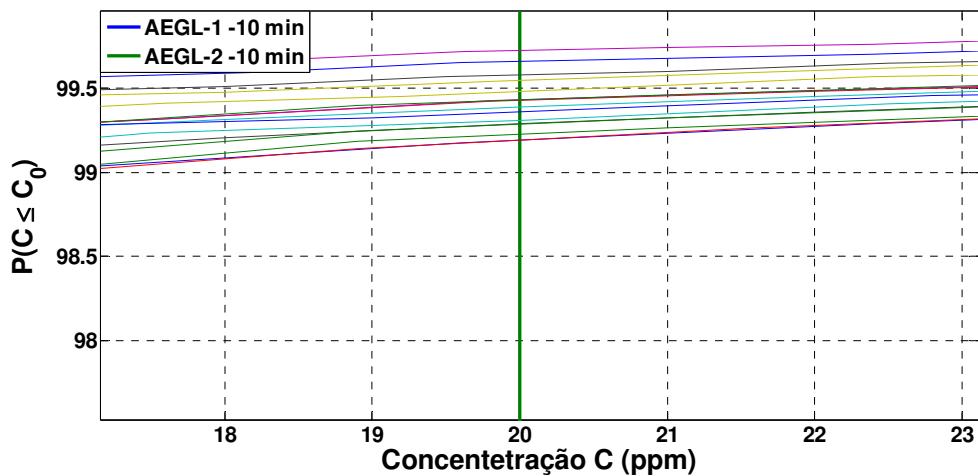


Figura 89. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2.

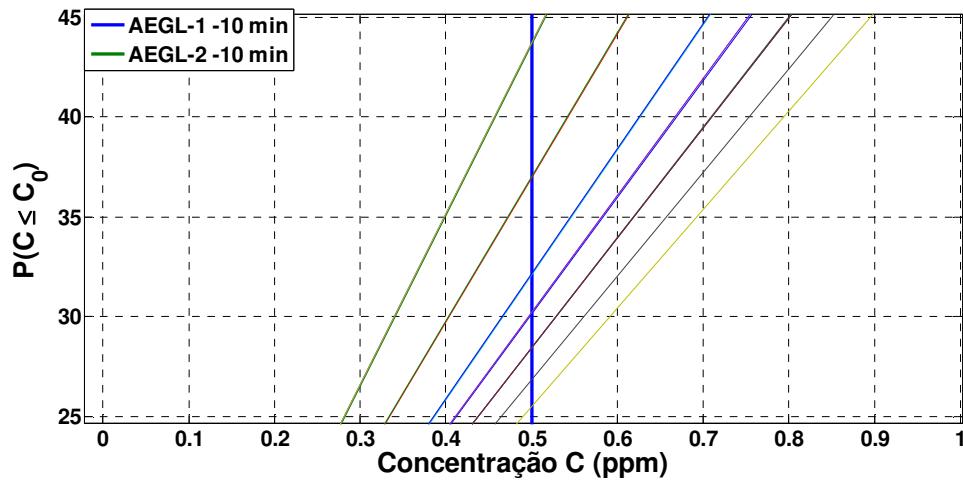


Figura 90. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 1.

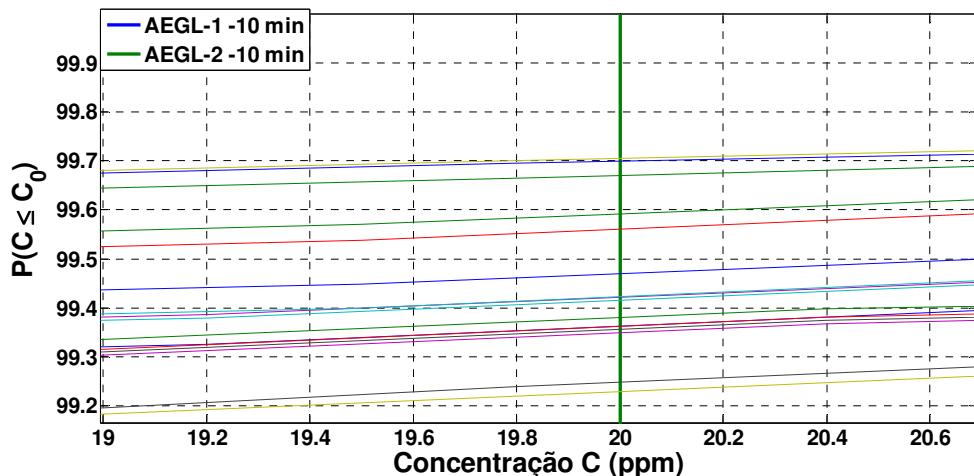


Figura 91. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 7 comparadas com o AEGL – 2.

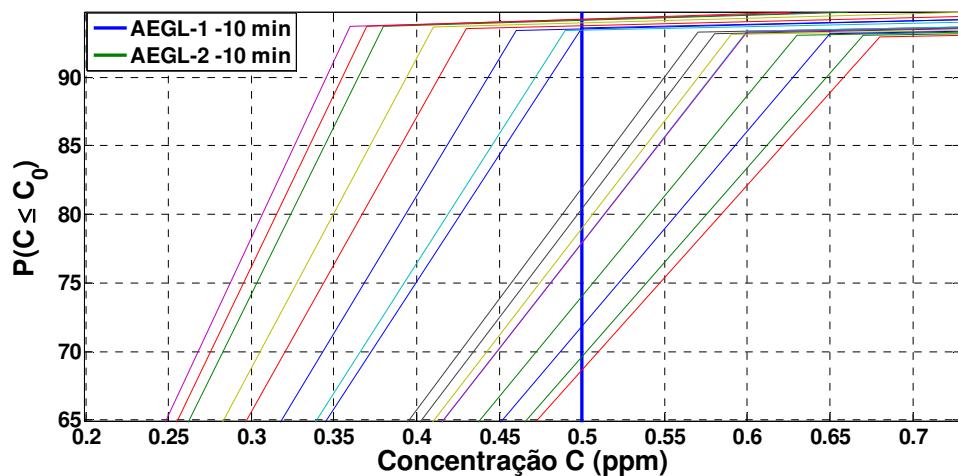


Figura 92. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 1.

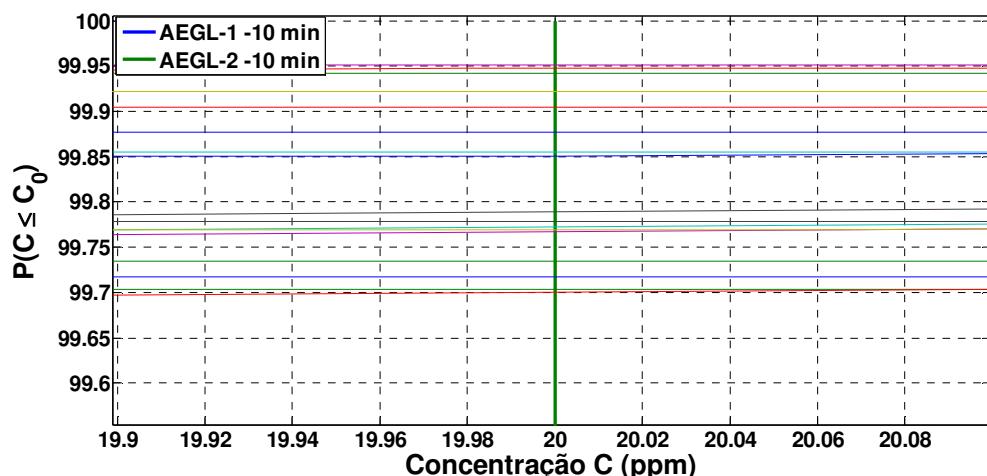


Figura 93. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 100 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 2.

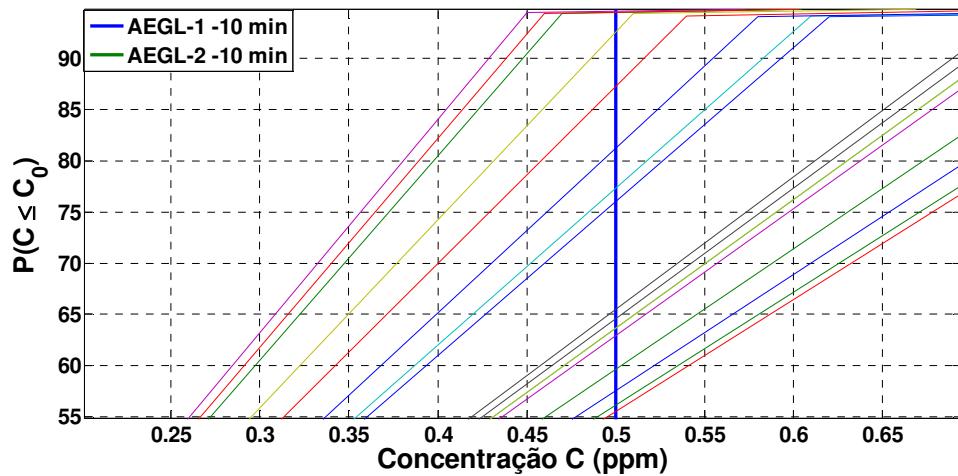


Figura 94. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 1.

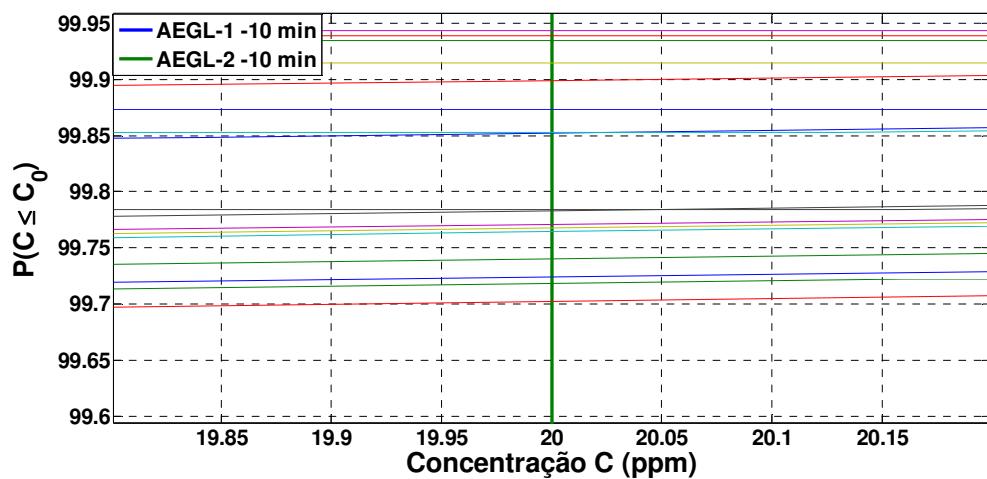


Figura 95. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 500 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 2.

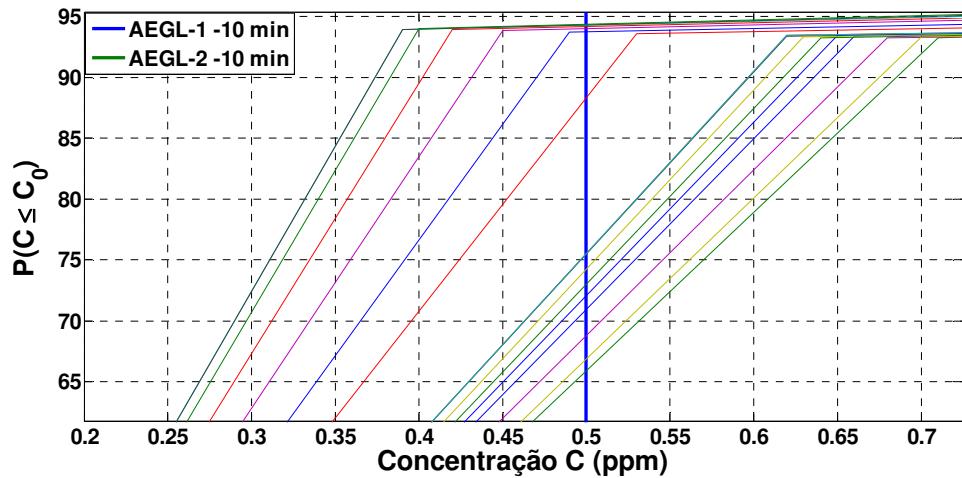


Figura 96. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 1.

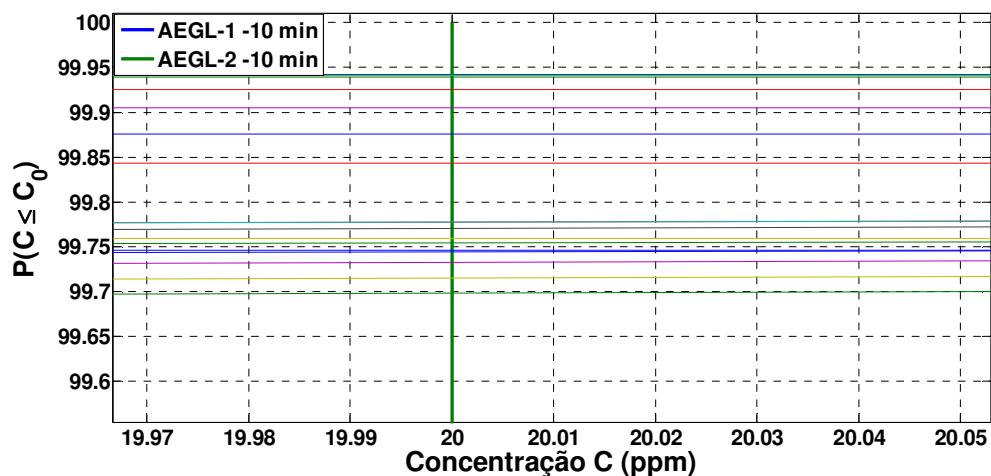


Figura 97. Distribuição de Probabilidades das concentrações a 1600 m de um vazamento de NO₂ oriundo da corrente 8 comparadas com o AEGL – 2.