

Subgrupo de Trabalho do CONAMA

– FERTILIZANTES –

PROPOSTA DE PADRÕES DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS PARA
FONTES FIXAS EXISTENTES DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES EM NÍVEL
NACIONAL

Coordenação:

feam

***FUNDAÇÃO ESTADUAL
DO MEIO AMBIENTE***

Setembro de 2010

Autores do trabalho por instituição ou empresa:

ANGLO AMERICAN COPEBRÁS	FOSFERTIL
ATMA	GALVANI FERTILIZANTES
BUNGE	PARANAPANEMA
CIBRAFERTIL	PETROBRÁS FAFEN/BR e SE
COPEBRAS	SES
CPEA	SINPRIFERT
FEAM	YOORIN FERTILIZANTES

Coordenação do Grupo:

Antônio Alves dos Reis – FEAM/GESAR

Edwan Fernandes Fioravante – FEAM/GESAR

Elisete Gomides Dutra – FEAM/GESAR

Participação:

Agop A. Dakessiam – SINPRIFERT

Claudio Márcio C.F. de Carvalho - CIBRAFERTIL

Dany Shauer – COPEBRAS

Edison Makio Oyama – YOORIN FERTILIZANTES

Edmilson Sanfelice – BUNGE FERTILIZANTES

Flávia Maria B. Oliveira Camara – SINPRIFERT/FOSFÉRTIL

Genésio Alves Vieira – (FEAM/GESAR)

Isis Laponez da Silveira – ATMA

José Alberto M Franco – PETROBRÁS FAFEN/BR e SE

José Carlos Lopes – BUNGE

José Eduardo R. Copello – PARANAPANEMA

José Umberto B. Moreira - PARANAPANEMA

Marcela Lencine Ferraz – SES

Neder Cagliari Júnior – COPEBRAS

Orlando Marani Jr. – GALVANI IND. COM. SERV

Paulo Tetuia Hasegawa – SINPRIFERT/CPEA

Pedro João Marques Filho – GALVANI IND

Péricles Alves de Lima – Paranapanema

Renata de O. T. Rubinstein – SES

Ricardo Prado Santos – FOSFERTIL

Roberto Anjos Fernandes – ANGLO AMERICAN COPEBRÁS

Salvador A. O. Guirado – FOSFERTIL

Vitor Borges da Silveira – GALVANI FERTILIZANTES

APRESENTAÇÃO

Apresenta-se uma justificativa técnica para as propostas para padrões de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas existentes* das unidades do setor produtivo de fertilizantes do território nacional, tendo em vista subsidiar o estabelecimento de padrões de emissão para as fontes dessa tipologia no âmbito da Câmara Técnica do CONAMA.

Para os objetivos deste trabalho foram consideradas as mesmas fontes e poluentes medidos em chaminés e que constam da Resolução CONAMA Nº 382/2006, que estabelece limites de emissão para fontes novas, publicada em 2 de janeiro de 2007[1].

** Consideram-se fontes existentes todas aquelas instaladas ou com licença de instalação requerida anteriormente à publicação da Resolução CONAMA 382/2006.*

SIGLAS

ATMA – Assessoria Técnica em Meio Ambiente

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COPAM – Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais

CPEA – Consultoria Paulista de Estudos Ambientais

EFMA – European Fertilizer Manufacturers Association

FEAM (MG) – Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais

GESAR – Gerência de Gestão da Qualidade do Ar

IAP – Instituto Ambiental do Paraná

SES (MG) – Secretaria de Estado de Saúde de Minas Gerais

SINPRIFERT – Sindicato Nacional da Indústria de Matérias-Primas para Fertilizantes

UNEP – United Nations Environment Programme

USEPA – United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – CARACTERÍSTICAS DO SETOR DE FERTILIZANTES	2
1.2 – ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS	4
1.3 – PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SISTEMA DE CONTROLE.....	6
1.3.1 – MATERIAL PARTICULADO, AMÔNIA E FLUORETOS	6
1.3.2 – NO _x	8
1.3.3 – SO ₂ E SO ₃	9
1.4 – DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS UNIDADES E FONTES DE EMISSÃO PONTUAL	10
1.5 – UNIDADE ADOTADA	13
1.6 – LIMITES DE EMISSÃO ADOTADOS EM NORMAS JURÍDICAS NACIONAIS.....	14
1.7 – COMPARAÇÃO ENTRE LIMITES DE EMISSÃO NACIONAIS E ESTRANGEIROS	17
2. METODOLOGIA ADOTADA.....	19
3. ANÁLISE DE DADOS E JUSTIFICATIVAS	22
3.1 – MATERIAL PARTICULADO (MP).....	23
3.2 – FLUORETOS TOTAIS - TERMOFOSFATO	24
3.3 – AMÔNIA - FERTILIZANTES NITROGENADOS (EVAPORAÇÃO, GRANULAÇÃO E PEROLAÇÃO) - UREIA.....	26
3.4 – SO ₂ – ÁCIDO SULFÚRICO (H ₂ SO ₄) - CONVERSÃO DE SIMPLES PARA DUPLA ABSORÇÃO	31
3.5 – NO _x – ÁCIDO NÍTRICO (HNO ₃) - BAIXA PRESSÃO OU BAIXA ESCALA DE PRODUÇÃO.....	37
3.6 – FLUORETO TOTAL – ÁCIDO FOSFÓRICO (H ₃ PO ₄).....	41
4. CONCLUSÃO.....	45
5. BIBLIOGRAFIA.....	47
ANEXOS.....	1
ANEXO A – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA MATERIAL PARTICULADO	2
A1 – MISTURADORAS (MISTURADORES / PENEIRAMENTO / TRANSFERÊNCIAS)	2
A2 – BENEFICIAMENTO DE CONCENTRADO FOSFÁTICO	3
A3 – FERTILIZANTES FOSFATADOS (EXCETO MAP E DAP).....	3

A4 – FERTILIZANTES NITROGENADOS	5
ANEXO B – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA NH₃ – URÉIA.....	7
B1 – GRÁFICO DE LINHA	7
B2 – GRÁFICOS EM CAIXA	7
ANEXO C – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA SO₂ – ÁCIDO SULFÚRICO CONVERSÃO DE SIMPLES ABSORÇÃO PARA DUPLA	19
ANEXO D – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA NOX – ÁCIDO NÍTRICO	24

1. INTRODUÇÃO

Em 2008, diante da necessidade de se estabelecer padrões de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas existentes do setor de fertilizantes, ficou acordado no âmbito da Câmara Técnica de Controle e Qualidade Ambiental do CONAMA, que a FEAM coordenaria o subgrupo dessa tipologia, tomando como base a experiência adquirida em 2004, quando efetuou a coordenação do subgrupo de fertilizantes voltado para fontes novas. Nesta nova fase, foram necessárias 4 reuniões, sendo três em Belo Horizonte e uma em São Paulo. Na primeira reunião ocorrida no dia 12 de dezembro de 2008, a FEAM apresentou proposta de trabalho ao setor produtivo. Após os ajustes face a interveniência do setor, ficou acertado que o SINPRIFERT encaminharia à FEAM o resultado já consolidado, proveniente do levantamento dos dados brutos do monitoramento das concentrações dos poluentes emitidos em chaminé, realizado pelas empresas instaladas nos respectivos Estados.

Foram mantidas as mesmas fontes de emissão e os poluentes atmosféricos que constam da Resolução CONAMA 382/2006, tomada como referência. Ficou também acordado que o setor apresentaria uma proposta de padrões de emissão para discussão no âmbito do subgrupo.

Após recebimento do relatório contendo a proposta, dados brutos do setor e justificativas, encaminhado pelo SINPRIFERT, a FEAM avaliou a proposta do setor utilizando como ferramenta a análise estatística e avaliação dos sistemas de controle utilizados, frente aos padrões de referência da Resolução CONAMA 382/2006 e níveis de referência de emissões de poluentes atmosféricos vigentes no território nacional, objetivando ganho ambiental.

Ao término das discussões, chegou-se ao consenso, refletido na proposta apresentada nas Tabelas 4,5,6 e 7 das Conclusões. Considerando as mesmas unidades produtivas, fontes e poluentes da Resolução CONAMA 382/2006, os padrões propostos igualaram em 100% aos valores estabelecidos na Resolução Federal, refletindo em ganho ambiental. Logo, a principal discussão gira em torno das propostas e justificativas para as fontes que não constam da Resolução CONAMA 382/2006, embora presente na legislação estadual, assim como os prazos para adequação de algumas unidades produtivas.

1.1 – Características do setor de fertilizantes

A indústria de fertilizantes pertence ao setor petroquímico, embora tenha vínculos estreitos com a indústria de mineração. O complexo produtor de fertilizantes envolve uma série de atividades que vão desde a extração de matéria-prima até a composição de formulações que serão diretamente aplicadas na atividade agrícola.

Tecnicamente, os produtos finais da indústria de fertilizantes resultam da mistura de produtos oriundos da rota nitrogenada, da rota fosfatada e da rota potássica. Ou seja, a formulação básica dos fertilizantes (NPK) é uma composição de três elementos químicos: nitrogênio(N), fósforo(P) e potássio(K). A proporção de cada elemento nesta combinação depende do fim a que se propõe e das condições físico-químicas do solo onde será aplicado. A fórmula NPK é utilizada para indicar o conteúdo percentual de nitrogênio em sua forma elementar N, o conteúdo percentual de fósforo na forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o conteúdo percentual de potássio na forma de óxido de potássio (K_2O).

Os produtos da cadeia nitrogenada têm origem, fundamentalmente, na produção de amônia a partir do petróleo. Os produtos da cadeia fosfatada, por sua vez, são processados a partir da rocha fosfática. No Brasil não há indústria de fertilizantes da rota potássica (SINPRIFERT).

A solubilidade dos nutrientes e a composição química dos diversos produtos comercializados são regulamentadas por legislação específica.

Do ponto de vista físico, os fertilizantes podem ser sólidos ou fluidos. Os primeiros são os mais comuns e são comercializados na forma de grânulos ou pó. Do ponto de vista químico, os fertilizantes podem ser orgânicos, organo-minerais ou minerais, sendo que estes últimos são subdivididos em fertilizantes simples e mistos. Os fertilizantes simples possuem em sua composição um único composto químico, podendo conter um ou mais nutrientes macro (N,P,K,S,Ca,Mg), micro (Fe,Mn,B,Cl,Cu,Mo,Zn e Co) ou ambos.

Incluem-se, dentre os fertilizantes fosfatados: O superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato monoamônico ou monoamônio fosfato (MAP), cuja fórmula é $NH_4H_2PO_4$ e o fosfato diamônico ou diamônio fosfato (DAP), cuja fórmula é $(NH_4)_2HPO_4$,

são exemplos de fertilizantes simples. Os fertilizantes mistos, como as misturas e os fertilizantes complexos, resultam da mistura de fertilizantes simples. Exemplos: superfosfato amoniado, fertilizante misto nitrogenado e fosforado, fosfato parcialmente acidulado, trifosfatos, hexametáfosfato, fosfato de cálcio, superfosfatos concentrados, fosfatos triamônio e fosfato desfluorizado.

Dentre os fertilizantes nitrogenados podem ser produzidos: ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; nitrato de amônio, NH_4NO_3 ; amoníaco; sulfonitrato de amônio; cloreto de amônio; sulfonitrato de amônio e o nitrato de amônio e cálcio. Também podem ser produzidos fertilizantes nitrogenados ou fosfatados em solução e sulfato de potássio.

A indústria de fertilizantes produz amônia (intermediário para a produção de fosfato de amônio) e os ácidos sulfúrico, fosfórico e nítrico, que constituem matérias-primas básicas largamente utilizadas nos processos de produção de fertilizantes. O ácido sulfúrico e fosfórico são utilizados no ataque ácido da rocha fosfática para produzir o superfosfato simples e o superfosfato triplo, respectivamente. O ácido nítrico é empregado principalmente como intermediário para a produção de nitrato de amônio.

Os fosfatos SSP, TSP, MAP, DAP e os superfosfatos de amônio representam o maior contingente de produtos da indústria de fertilizantes fosfatados.

No fosfato SSP, a solubilização do P_2O_5 é obtida por ação do ácido sulfúrico; no TSP, pelo ácido fosfórico; enquanto a introdução da amônia no MAP, DAP e superfosfatos de amônio é feita por meio de sua reação com o ácido fosfórico, seguida de adição e mistura da solução resultante aos TSP e SSP.

As fontes de emissão de efluentes atmosféricos destes processos são o carregamento e alimentação das matérias primas; o reator onde transcorrem as acidulações e adições de amônia; a granulação, secagem e cura dos produtos e as operações de transferências, classificações e resfriamento dos fertilizantes obtidos. Os poluentes emitidos por estas fontes são o material particulado e os seguintes gases: amônia e fluoretos na forma de HF e SiF_4 .

1.2 – Etapas do processo produtivo da indústria de fertilizantes fosfatados

De maneira geral, o processo produtivo da indústria de fertilizantes fosfatados compreende as seguintes etapas:

1ª) Beneficiamento da rocha fosfática que visa a concentração do fosfato por meio de cominuição e de separação (magnética e flotação);

2ª) Reação ou acidulação para conversão do concentrado fosfórico para compostos químicos com maior “disponibilidade” ou solubilidade do fósforo, etapa que ocorre no reator e prossegue em correia transportadora de reação e, em menor intensidade, no depósito de cura;

3ª) Granulação onde é feita a adição de vapor d’água e de outros nutrientes (amônia, sulfato de amônia, ureia, ácidos – para fixação do nitrogênio, cloreto de potássio, etc.) de maneira a obter o produto com as características físico-químicas desejáveis. A granulação é seguida da secagem e do resfriamento.

Os processos de produção dos fertilizantes nitrogenados variam muito conforme cada produto, sendo que a maior parte deles é sintetizada a partir da amônia.

A cadeia produtiva de fertilizantes é composta pelo segmento extrativo mineral que fornece a rocha fosfática, o enxofre, o gás natural e as rochas potássicas, pelo segmento que produz as matérias primas intermediárias como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e a amônia anidra, pelo segmento produtor de fertilizantes simples e pelo segmento produtor de fertilizantes mistos e granulados complexos (NPK) conforme se pode observar na Figura 1.

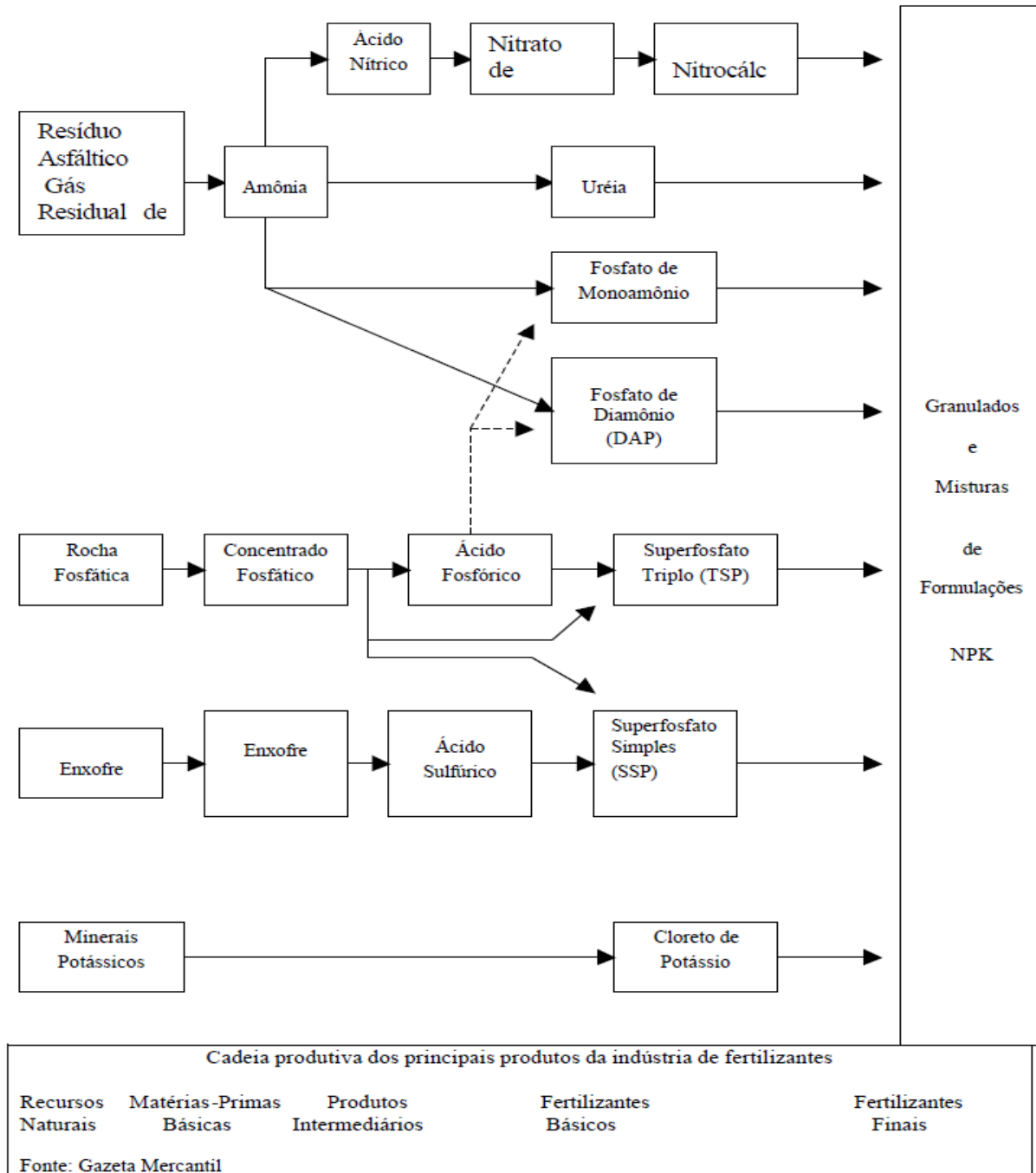


Figura 1 – Cadeia produtiva da indústria de fertilizantes

1.3 – Principais poluentes atmosféricos e sistema de controle

1.3.1 – Material Particulado, Amônia e Fluoretos

A quase totalidade do material particulado gerado nas diversas operações dessa atividade decorre da movimentação do concentrado fosfático ou dos produtos com ele formados.

O segmento dos fertilizantes nitrogenados é representado principalmente pela ureia – que contribui com cerca de 50% de toda a produção mundial - pelos nitratos de amônio (NA) e nitratos de amônio e cálcio (CAN) e pelo sulfato de amônio.

Neste segmento predominam processos envolvendo reações gás-líquido, com a formação e evolução de gases e material particulado cujos tratamentos para abatimento baseiam-se no uso de lavadores.

A ureia – fertilizante de alto teor (46%) de nitrogênio, extensamente usada nas misturas como fonte de N – é obtida a partir da reação da amônia com o dióxido de carbono sob altas pressões (140-250 atm) e temperaturas da ordem de 180-200°C, de acordo com três processos, caracterizados quanto ao nível de reaproveitamento do CO₂ e NH₃ não convertidos à ureia: sem reciclagem - todo CO₂ e NH₃ não convertidos são transferidos para outras plantas de produção de fertilizantes nitrogenados; com reciclagem parcial - parte do CO₂ e NH₃ são transferidos para outras plantas e reciclagem total - todo CO₂ e NH₃ não convertidos à ureia são reaproveitados, retornando ao processo.

Os principais efluentes do processo - amônia e particulados de ureia – são gerados majoritariamente nas etapas de perolação e granulação, sendo suas emissões controladas com o uso de lavadores.

O nitrato de amônio (NA) é produzido de acordo com a seguinte seqüência de operações: neutralização do ácido nítrico com a amônia gasosa; evaporação da solução resultante até determinada concentração; perolação ou granulação; resfriamento e secagem dos produtos. No caso do nitrato de amônio e cálcio (CAN) uma fonte de cálcio (cal, dolomita ou carbonato de cálcio) é adicionada à solução de nitrato de amônio e, em seguida, o produto é granulado ou perolizado.

Os efluentes atmosféricos do processo são os particulados de nitrato e amônia gasosa - emitidos durante a aglomeração e secagem dos produtos - cujo tratamento para remoção é feito com emprego de lavadores úmidos.

O sulfato de amônia é sintetizado a partir da reação entre o ácido sulfúrico e a amônia anidra, podendo ser obtido também pela reação deste ácido com a amônia recuperada do gás de coqueria. A solução resultante passa através de um evaporador, quando são formados cristais de sulfato de amônio, posteriormente separados da solução por centrifugação. Os cristais úmidos são submetidos à secagem em leito fluidizado ou tambor rotativo.

O poluente mais significativo é o sulfato particulado emitido durante a secagem dos cristais, cuja intensidade depende do processo empregado: em leito fluidizado as emissões são cerca de cinco vezes maiores em comparação ao tambor rotativo. O processo mais eficiente para remoção do material particulado é a lavagem úmida (lavadores Venturi e centrífugos) que permitem abater em mais de 99% as quantidades emitidas.

O ácido fosfórico de uso corrente na indústria de fertilizantes é o de via úmida, obtido como produto da reação entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico concentrado (normalmente a 93%). A formação do ácido fosfórico é favorecida com a utilização do concentrado fosfático em granulometria mais fina que, proporcionando um aumento da superfície específica das partículas para a reação, eleva o rendimento do processo.

Geralmente, o ácido fosfórico via úmida contém originalmente de 26 a 30% de P_2O_5 : o aumento deste teor para atender algumas especificações da indústria de fertilizantes (de 40 a 55% de P_2O_5) requer sua concentração, por evaporação a vácuo.

Os efluentes atmosféricos mais importantes associados à produção do ácido fosfórico via úmida são os fluoretos gasosos, principalmente como tetra fluoreto de silício (SiF_4) e fluoreto de hidrogênio (HF), emitidos a partir do reator e do evaporador: para abatimento dessas emissões são usados lavadores, tipos: Venturi, ciclônico e outros.

A remoção dos gases formados no reator, na granulação, secagem e cura, é feita em dois estágios de lavagem: primária, para abatimento e recuperação da amônia e material particulado - que retornam ao processo - e lavagem secundária, para remoção dos fluoretos.

Neste último caso, a eficiência do tratamento varia de menos de 90% até valores superiores a 99%, dependendo da concentração de flúor, da temperatura dos gases e dos tipos de lavador (ciclone; Venturi; torres de *spray*; lavagem com impregnação).

A utilização das melhores técnicas disponíveis (BAT) permite reduzir as emissões de fluoretos gasosos e material particulado.

Os valores propostos para os Limites Máximos para as emissões gasosas decorrem dessas observações, acrescidas do pressuposto da utilização das melhores técnicas disponíveis para a produção e tratamento das emissões.

1.3.2 – NO_x

Na produção de ácido nítrico o principal efluente atmosférico é o NO_x emitido na torre de absorção, em quantidades que dependem, dentre outros fatores, da cinética da reação de formação do ácido nítrico e do projeto da torre de absorção.

O ácido nítrico é obtido a partir da oxidação da amônia segundo dois métodos de produção: ácido fraco, compreendendo as etapas de oxidação, condensação e absorção, das quais resulta um ácido com concentrações variando entre 30 e 70%; e ácido forte, com concentrações elevadas a mais de 90%, alcançadas ao submeter o ácido fraco à desidratação, "*bleaching*", condensação e absorção.

Por sua vez, existem dois sistemas para produção do ácido fraco: simples estágio de pressão (sistema antigo) e duplo estágio de pressão compreendendo a oxidação a baixas pressões (até 4 atm) e absorção sob altas pressões (entre 8 e 14 atm).

Para controle das emissões de NO_x são empregadas as técnicas: absorção estendida - são atingidas reduções até a concentração de 100 ppmv; absorção alcalina - tratamento do gás com NaOH; redução catalítica não seletiva - queima do gás em presença de catalisador com a conversão do NO_x em N₂ e redução catalítica seletiva - utilização da amônia para converter o NO_x em nitrogênio em presença de catalisadores, diminuindo a concentração do NO_x emitido para 100 ppmv.

1.3.3 – SO₂ e SO₃

Os efluentes atmosféricos associados à produção de ácido sulfúrico são o SO₂ e o SO₃, emitidos a partir da torre final de absorção. A intensidade destas emissões é determinada pela própria eficiência do processo de conversão: menor (variando entre 95-98%), quando se trata do simples contato e maior (acima de 99%) para o duplo contato.

Mais de 60% da produção mundial de ácido sulfúrico é destinada à indústria de fertilizantes. Em suma, o ácido sulfúrico resulta da oxidação (conversão) do SO₂ para SO₃, seguida da absorção do SO₃ em água ácida para formação do ácido. As fontes de dióxido de enxofre mais comumente empregadas são a queima do enxofre elementar ou aquele gerado a partir da ustulação de sulfetos metálicos (ZnS; PbS e outros). Atualmente o dióxido de enxofre é obtido também da queima de enxofre extraído de derivados de petróleo.

Dentre os tipos de processos existentes, o simples contato - a absorção do SO₃ se dá em único estágio, no fim do processo e o duplo contato - o SO₃ é absorvido em dois estágios, aumentando a eficiência do processo, são os mais consagrados.

O sistema de duplo contato é reconhecido como a melhor técnica disponível (BAT) para o controle das emissões de SO₂, considerando uma eficiência de conversão SO₂-SO₃ de 99,7%.

Alternativamente, a redução das emissões de SO₂ associadas ao sistema de simples contato para o nível das alcançadas no duplo contato, pode ser conseguida por meio da conversão de um sistema para o outro ou pela utilização de sistemas convencionais de controle (lavagem dos gases). Plantas mais antigas tem seus limites conforme condições de projetos e melhor possibilidade de operação estabelecida e aprovada pelo órgão ambiental estadual.

Os Limites Máximos para as emissões de SO₂ e SO₃ são decorrentes da aplicação do princípio da BAT às novas unidades de ácido sulfúrico que, no caso de Minas Gerais, por imposição da DN COPAM 11/86, já são atendidos pelas plantas em operação no Estado.

1.4 – Descrição das Principais Unidades e Fontes de Emissão Pontual

O Quadro 1 apresenta, de maneira geral, as principais fontes fixas de emissão atmosférica e os respectivos poluentes para cada etapa de produção, bem como os equipamentos de controle das emissões mais comumente utilizados nas respectivas unidades produtivas do setor de fertilizantes.

Quadro 1 – Principais fontes fixas de emissão atmosférica da Indústria de Fertilizantes Fosfatados e Nitrogenados e respectivos poluentes e sistemas de controle da poluição mais usualmente empregados nas respectivas unidades produtivas do setor.

Unidade de Produção	Fontes de Emissão	Principais Poluentes	Sistema de Controle Usual
Misturadoras	Transferências; Moagem; Classificação.	Material Particulado	Filtro de Manga
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Transferências; Moagem	Material Particulado	Filtro de Manga
	Secagem	Material Particulado	Filtro de Manga Precipitador eletrostático
Produção de Fertilizantes Fosfatados	Transferências	Material Particulado	Filtro de Manga
	Reator (inclusive de correia)	Material Particulado; Fluoretos; Amônia	Lavador de Gases.
	Acidulação; Granulação; Cura; Secagem.	Material Particulado; Fluoretos; Amônia	Lavador de Gases.
	Transferências; Classificações; Resfriamento.	Material Particulado.	Filtro de Manga; Lavador de Gases.
Produção de Fertilizantes Nitrogenados	Reações; Concentração; Evaporação	Material Particulado; Amônia	Lavador de Gases.
	Cristalização; Perolação; Granulação	Material Particulado; Amônia	Lavador de Gases.
	Secagem; Transferências; Resfriamento.	Material Particulado; Amônia	Lavador de Gases.
Produção de Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Reação; Filtração; Evaporação	Material Particulado Fluoretos	Lavador de Gases.
Produção de Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Oxidação; Conversão; Torre de Absorção.	Dióxido de Enxofre. Trióxido de Enxofre.	Eficiência do processo.
Produção de Ácido Nítrico (HNO ₃)	Oxidação; Torre de Absorção.	Óxidos de Nitrogênio.	Absorção Estendida; Absorção Alcalina; Redução Catalítica Não Seletiva e Seletiva.

A produção de fertilizantes ocasiona a emissão atmosférica de material particulado, tetrafluoreto de silício (SiF₄), fluoreto de hidrogênio (HF), amônia (NH₃), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), cuja presença e proporção variam conforme o produto obtido, matéria prima utilizada e o tipo de processo empregado.

Misturadora: Unidade que executa a mistura física de fertilizantes ou de concentrados, sem que haja reação química ou acréscimo no tamanho das partículas.

Peneiramento: Operação destinada a promover a segregação de impurezas e material grosseiro dos fertilizantes e concentrados que são alimentados no misturador.

Transferência: Transporte de produto, insumo ou matéria-prima, por qualquer meio, em empreendimento industrial, incluindo carregamento; descarga; recebimento; transportes intermediários (incluindo por correia transportadora e transporte pneumático) e expedição.

Beneficiamento de Concentrado Fosfático: Conjunto de operações unitárias, compreendendo moagem e secagem, que visam adequar as características físicas do concentrado para o transporte ou para a produção de fertilizantes fosfatados.

Secagem do Concentrado Fosfático: Etapa do beneficiamento destinada à remoção da umidade contida no concentrado.

Moagem do Concentrado Fosfático: Etapa do beneficiamento que consiste em reduzir a granulometria das partículas, com conseqüente aumento da área de contato, para favorecer as reações do concentrado fosfático com os ácidos.

Fertilizante Fosfatado: Produto resultante do tratamento químico do concentrado fosfático, que apresenta parte do P_2O_5 solúvel disponível para as plantas e que pode ter ainda outros constituintes nutrientes ou micronutrientes agregados, além de estar com a forma e tamanho adequado a sua utilização na agricultura. Incluem-se, dentre eles: MAP ou fosfato monoamônico; DAP ou fosfato diamônico; TSP ou superfosfato triplo; SSP ou superfosfato simples; superfosfato amoniado; fertilizante misto nitrogenado e fosforado; fosfato parcialmente acidulado; trifosfatos; hexametáfosfato; fosfato de cálcio; superfosfatos concentrados; fosfatos triamônio e fosfato desfluorizado.

Acidulação: Reação entre o concentrado fosfático e um ácido, usualmente sulfúrico ou fosfórico, que tem como o objetivo solubilizar o fósforo contido no concentrado para torná-

lo assimilável pelas plantas. O principal produto desta reação é o fosfato monocálcico: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Granulação: Processo de aglomeração de partículas onde, mediante a ação de rolamento em tambores ou pratos rotativos, são produzidos fertilizantes em forma de grânulos que, em seqüência, são submetidos à secagem, classificação e resfriamento.

Secador: Equipamento integrante do processo de granulação, destinado a remover a umidade contida nos granulados provenientes do granulador.

Resfriador: Equipamento integrante do processo de granulação, destinado a promover o resfriamento dos granulados provenientes do secador.

Classificação: Operação destinada a separar fisicamente, por tamanhos, os granulados descarregados do resfriador.

Neutralização: Etapa do processo de produção dos fosfatos de amônio, que consiste na reação de neutralização entre o ácido fosfórico e a amônia anidra, líquida ou gasosa, com a formação de uma lama de fosfatos de amônio.

Amoniação: Etapa do processo de produção dos fosfatos de amônio onde ocorre a introdução adicional de amônia e a granulação dos fosfatos de amônio, em tambor rotativo ou amoniador.

Fertilizante nitrogenado: Produto derivado da amônia, contendo o nitrogênio como principal nutriente para utilização na agricultura. Incluem-se, dentre os fertilizantes nitrogenados: nitrato de amônio; sulfato de amônio; ureia; cloreto de amônio; sulfonitrato de amônio; nitrato de sódio; dinitrato de amônio e nitrocálcio.

Torre de absorção da produção de H_2SO_4 : Equipamento da planta de fabricação do ácido sulfúrico, localizado anteriormente a chaminé, onde ocorre a absorção do SO_3 (trióxido de enxofre) em ácido sulfúrico diluído.

Torre de absorção da produção de HNO_3 : Unidade da planta de fabricação do ácido nítrico onde, com resfriamento contínuo a água, ocorrem sucessivas oxidações e hidratações do óxido de nitrogênio (NO) que resultam na formação do ácido nítrico.

Reação de formação do ácido fosfórico: Reação de obtenção do ácido fosfórico via úmida, entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico, em condições especiais de concentração de temperatura, da qual resulta também a formação do sulfato de cálcio hidratado ou fosfogesso.

Filtragem: Processo utilizado para separar o sulfato de cálcio hidratado ou fosfogesso do ácido fosfórico obtido por meio do processo via úmida.

Concentração: Processo utilizado para aumentar o teor de P_2O_5 presente no ácido fosfórico e obter-se o concentrado apatítico.

1.5 – Unidade Adotada

A unidade adotada, conforme prevalece na literatura especializada e na Resolução CONAMA 382/2006, para o caso de material particulado foi mg/Nm^3 , em base seca, considerando que é a mais usual para este parâmetro. Nos demais casos, as unidades foram expressas em termos de quantidade de poluente por tonelada do produto ou tonelada de matéria-prima alimentada (kg/t) ou de quantidade de um determinado elemento contido na matéria-prima alimentada, normalmente o pentóxido de fósforo (kg/t P_2O_5 alimentado).

1.6 – Limites de Emissão Adotados em Normas Jurídicas Nacionais

As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os limites de emissões atmosféricas para fontes novas da Indústria de Fertilizantes (Resolução CONAMA 382/2006) e os limites adotados em nível estadual.

Os valores da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; do COPAM – Conselho de Política Ambiental, de Minas Gerais e do IAP – Instituto Ambiental do Paraná, referem-se a limites legais.

As reservas brasileiras de minérios fosfatados possuem baixo teor de pureza, além de serem de natureza ígnea, características que dificultam o processamento industrial. Para aumentar a reatividade do minério, as indústrias nacionais precisam obter o concentrado fosfático seco e com granulometria inferior, o que resulta em maior emissão de material particulado. Desta forma, mesmo com o emprego de sistemas de controle de alta eficiência, as taxa de emissão não atingem 50 mg/Nm^3 para material particulado.

Para os demais poluentes, há uma relativa convergência de valores, quando se compara em mesmas bases.

Tabela 1 – Padrões de Emissão Atmosférica de Fontes Fixas do Setor de Fertilizantes - Anexo XII da Resolução CONAMA 382/2006

Unidade de Produção	Fontes de emissão	Amônia ⁽¹⁾	Fluoretos Totais ⁽¹⁾	MP ⁽¹⁾	SO ₂	SO ₃	NO _x
Misturadoras	Misturadores/Peneiramento/Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Secagem	NA	NA	150	NA	NA	NA
	Moagem e Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)	Acidulação/Granulação (Granuladores/Secadores e Resfriadores)	NA	0,1 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	75	NA	NA	NA
	Classificação e Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Fertilizantes Fosfatados: MAP e DAP	Neutralização/Amoniação/Granulação	0,02 kg/t produto	0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	75	NA	NA	NA
	Secadores e Resfriadores	NA		75	NA	NA	NA
Fertilizantes Nitrogenados	Evaporação, Granulação e Perolação	60	NA	75	NA	NA	NA
	Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Torre de absorção de H ₂ SO ₄	NA	NA	NA	2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%	0,075 kg/t H ₂ SO ₄ 100%	NA
Ácido Nítrico (HNO ₃)	Torre de absorção de HNO ₃	NA	NA	NA	NA	NA	1,6 kg/t HNO ₃ 100%
Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Reação de formação; filtragem e concentração	NA	0,04 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	75	NA	NA	NA

Notas: (1) Expressos em mg/Nm³ – base seca, a menos que explicitado de outra forma; NA = Não aplicável. Fonte: CONAMA, 2006.

Tabela 2 – Padrões de Emissão Atmosférica Estadual e Nacional de Fontes Fixas do Setor de Fertilizantes

UNIDADE DE PRODUÇÃO	FONTES DE EMISSÃO	POLUENTE	SAO PAULO ⁽¹⁾ (1976)	RIO GRANDE DO SUL ⁽²⁾ (1988)	MINAS GERAIS ⁽³⁾ (1992)	PARANA ⁽⁴⁾ (2006)	CONAMA382 (2006)
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)	Acidulação/Granulação (Granuladores/Secadores e Resfriadores)	MP	50-75 mg/Nm ³	Novas: 100 mg/Nm ³ Existentes: 150 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³
	(Granuladores/Secadores e Resfriadores)	Fluoretos totais	0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	100 g/t P ₂ O ₅ alimentado	0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado		0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado
	Classificação e Transferências					NA	75
		Flúor e seus compostos voláteis na acidulação (expresso como HF)				5 mg/Nm ³	
	Neutralização/Amoniação/Granulação	Fluoretos facilmente solúveis na acidulação (expresso F)				5 mg/Nm ³	
Fertilizante Termofosfatado	Forno elétrico de fusão, dosador de matéria-prima, secador e moinho de termofosfato	MP			100 mg/Nm ³		
	Forno elétrico de fusão (Termofosfato)	Flúor			0,30 kg/t fosfato alimentado		
Fertilizantes Fosfatados: MAP e DAP	Neutralização/Amoniação/Granulação	NH ₃	0,02 kg/t produto	32 mg/Nm ³	0,02 kg/t produto		0,02 kg/t produto
	Neutralização/Amoniação/Granulação Secadores / Resfriadores	Fluoretos totais	0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado				0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado
	Acidulação	Flúor e seus compostos voláteis na acidulação (expresso como HF)				5 mg/Nm ³	
	Acidulação	Fluoretos facilmente solúveis na acidulação (expresso como F)				5 mg/Nm ³	
Ácido Sulfúrico	Dupla absorção	SO ₂	2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%
	Simple absorção convertida em dupla		3,5 kg/t H ₂ SO ₄				
		SO ₃	0,075 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		0,075 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		
Ácido Nítrico	Média e alta pressão	NO _x	250 ppmv (1,6 kg/t HNO ₃ 100%)				1,6 kg/t HNO ₃ 100%)
	Baixa pressão		800 ppmv (5,0 kg/t HNO ₃ 100%)				
Ácido Fosfórico	Fluoretos	F ⁻	0,01 – 0,03kg/t P ₂ O ₅ alimentado		0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado		0,04 kg/t P ₂ O ₅ alimentado

Notas: (1) = Padrões definidos pela CETESB – SP, fundamentos no Decreto nº 8468/76; (2) = Portaria SSMA nº 20 (19.12.1988) – RS (3) = DN COPAM/MG nº 001 (24.2.1992) e limites definidos no licenciamento; (4) – Res. SEMA nº 054/06 – PR; (5) – Parágrafo 1º do Art. 52 da Res. SEMA/PR nº 054/06 define que serão aceitas concentrações de até 100 mg/Nm³ se o total de emissão de NH₃ não ultrapassar 1,5 kg/t de ureia produzida.

1.7 – Comparação entre Limites de Emissão Nacionais e Estrangeiros

Na Tabela 3, os valores da Agência Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) referem-se a limites legais. Os valores do Banco Mundial (BIRD) são apenas de caráter de recomendação, enquanto os United Nations Environment Programme (UNEP) e da European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA) tomam como base uma compilação dos valores praticados por indústrias de fertilizantes no mundo e em países europeus, respectivamente.

A comparação entre os valores apresentados na Tabela 3 demonstra que, para a emissão de material particulado, os padrões nacionais vigentes são cerca de 30% superiores aos padrões internacionais. Tal diferença ocorre em virtude das diferenças nas matérias-primas – rochas fosfáticas – nacional e importada.

Para os demais poluentes, há uma relativa convergência de valores, quando se compara em mesmas bases.

Tabela 3 – Limites de emissão dos poluentes da indústria de fertilizantes expressos em concentração (mg/Nm³) e em quantidade de poluente por tonelada de produto (kg/t) ou parâmetro característico da fonte.

	Unidade	PADRÕES NACIONAIS			PADRÕES INTERNACIONAIS			
		COPAM MG	IAP PR	CETESB SP	UNEP ⁽²⁾	USEPA	EFMA	BIRD
Material Particulado	mg/Nm ³	100 (Termofosfato)	75	75	50 (AN e CAN)	50		50
	kg/t produto				0,5 (Perolação/Ureia) 0,25 (Granulação/Ureia) 0,3 – 1,0 (SSP;TSP)		0,2 a 0,5 (conforme a fonte)	
Fluoretos	mg/Nm ³		5		5 (Ácido Fosfórico)		5	5
	kg/t P ₂ O ₅ alimentado alimentado	0,3 kg/ t fosfato (Termofosfato)		0,1	0,04 (Ácido Fosfórico) 0,1 (SSP;TSP)	0,01 (Ácido fosfórico) 0,1 (TSP) 0,03 (DAP)	0,04 (Ácido Fosfórico)	
Amônia	mg/Nm ³		60 ⁽³⁾ (Perolação/Ureia)		20 (AN e CAN) ⁽¹⁾		50 (Secagem AN) 50 (Nitrofosfatos)	50
	kg/t produto			0,02	0,5 (Ureia/Perolação) 0,25 (Ureia/Granulação) 0,06 (Ureia/Chaminé) 0,3 (Nitrofosfatos)		0,06 (Ureia) 0,3 (Nitrofosfatos) 0,5 (Ureia/Perolação)	
NO_x (expresso como NO₂)	mg/Nm ³		500		150 (Amônia)		70 (Prod. Ácidos) 150 (Amônia) 500 (Nitrofosfato)	70 (Prod. Ácidos) 300 (Nitrogenados) 500 (Nitrofosfatos)
	kg/t produto				0,6 – 1,3 (Amônia/Reformas) 1,6 (Ácido Nítrico)		0,3 (Prod. Ácidos) 0,45 (Prod. Amônia)	
	kg/t HNO ₃ 100%				1,6	1,5		
SO_x (expresso como SO₂)	mg/Nm ³		500					
	kg/t H ₂ SO ₄ 100%	0,15 (SO ₃) 2,0 (SO ₂)					0,15 (SO ₃) 2,0 (SO ₂)	0,15 (SO ₃) 2,0 (SO ₂)

(1) AN – Nitrato de amônio; CAN – Nitrato de Amônio e Cálcio

(2) UNEP – United Nations Environment Programme; USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; EFMA – European Fertilizer Manufacturers Association; BIRD – Banco Mundial

(3) Res. SEMA nº 054/06 – PR – Parágrafo 1º do Art. 52 da Res. SEMA/PR nº 054/06 define que serão aceitas concentrações de até 100 mg/Nm³ se o total de emissão de NH₃ não ultrapassar 1,5 kg/t de ureia produzida.

2. METODOLOGIA ADOTADA

Conforme metodologia acordada no subgrupo, o trabalho inicial, realizado pelo SINPRIFERT, consistiu em compilar os dados de emissão de poluentes atmosféricos obtidos em amostragens realizadas em chaminés, no período de 2005 a 2008, incluindo alguns resultados medidos em 2009, em mais de 80 fontes estacionárias representativas de todos os processos industriais relacionados à produção de fertilizantes, o que envolve mais de 30 plantas industriais, representando dez dos principais grupos do setor, instaladas nos Estados de São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Bahia e Sergipe. A consolidação, o tratamento e a análise técnica dos dados levantados ficaram a cargo da empresa Consultoria Paulista de Estudos Ambientais – CPEA, contratada do SINPRIFERT.

Os dados recebidos das várias empresas de produção de fertilizantes foram classificados por indústria e por processos / equipamentos associados aos diferentes tipos de sistema de controle de emissões atmosféricas instalados. A maioria das empresas enviou os resultados das médias obtidas em cada campanha de amostragem em chaminés, sendo que algumas calcularam e enviaram valores médios de todo o período considerado.

A abrangência do levantamento envolveu as empresas do setor de fertilizantes, relacionadas às seguintes unidades produtivas:

- Misturadoras de Fertilizantes;
- Fertilizantes Fosfatados, exceto MAP e DAP;
- Fertilizantes Fosfatados MAP e DAP;
- Fertilizantes Nitrogenados - Nitrato de Amônio e Ureia;
- Ácido Sulfúrico;
- Ácido Nítrico;
- Ácido Fosfórico.

Para efeito de comparação, foram tomados como padrões e níveis de referência de emissões atmosféricas, na esfera federal - o Anexo II da Resolução CONAMA 382/2006 e na esfera regional - os limites adotados nas legislações dos estados onde se localizam as empresas do setor.

Em São Paulo, os valores de referência e limites legais regionais considerados foram os da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, especificamente Decreto N°

8.468/78; em Minas Gerais, foram aqueles estabelecidos pelo COPAM – Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais, DN COPAM Nº 11/1986 e Nº DN COPAM 001/1992; no Paraná, foram os do IAP – Instituto Ambiental do Paraná, ResoluçãoSEMA Nº 054/06 e no Rio Grande do Sul, os da FEPAM, Portaria SSMA Nº 20, de 19 de dezembro de 1988.

Para o tratamento estatístico, os dados das amostragens de emissão recebidos, distribuídos por fábrica, foram agrupados por tipo de produção e por tipo de operação ou processo (acidulação, granulação, secagem etc.) associado ao tipo de sistema de controle de poluentes atmosféricos utilizados (lavador, filtro de manga, etc.).

Para cada poluente estudado (material particulado, fluoretos, amônia, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio) foram determinados, em função do processo ou operação e tipo de controle de poluição do ar, os valores para os seguintes parâmetros:

- Valor mínimo e máximo: o menor e o maior valor observado em cada conjunto de dados em análise;
- Média: média aritmética dos resultados de cada conjunto de dados levantados e analisados;
- Desvio padrão: desvio padrão do conjunto de dados analisados.

Os dados de medição brutos, relacionados ao número de observações consideradas, foram transpostos para gráficos de linha para se avaliar a série temporal. Retas correspondentes aos valores da concentração média apurada, do Percentil 95 e do valor proposto para o Limite Máximo de Emissão também foram transpostos.

Para avaliar a variabilidade das medições em cada empreendimento, foi utilizado o gráfico em caixas obtido a partir do software SPSS, de forma a identificar os valores que poderiam ser considerados extremos para cada empreendimento.

O gráfico em caixas é representado por diagramas no formato retangular, baseado em quartis (Q), mediante o qual se visualiza um conjunto de dados. É utilizado também para identificar valores extremos de emissão para cada empreendimento. Se a mediana não está no centro do retângulo, a distribuição não é simétrica (SOARES & SIQUEIRA, 1999)[3].

Os gráficos em caixa apresentam o percentil 25 (Q1) que é o limite inferior de cada caixa, a mediana, que é a linha no interior de cada caixa (Q2) e o percentil 75 (Q3), que é o limite

superior de cada caixa, ou seja, dentro de cada caixa está a metade das medições de cada empreendimento.

Se uma das caixas distancia-se das demais, isso é um indicativo de que se refere a um empreendimento, cujas características são diferentes das demais, devendo ser avaliado separadamente.

Os *outliers*¹, dados muito discrepantes em relação ao conjunto de dados, provavelmente associados a eventos atípicos, quer nas amostragens ou na própria operação da fonte e portanto, não pertencentes ao processo, foram apontados no estudo. Como se trata de valores extremos para o próprio empreendimento, esses valores não são indicados para avaliação, definição ou proposição dos limites máximos de emissão.

Para exclusão desses dados foi verificado também o distanciamento dos mesmos em relação ao grupo como um todo através de histogramas e gráficos de série temporal.

Após essa análise foi calculado o percentil 95, considerando todo o grupo de empreendimentos.

1 = Outliers – as observações que apresentam um grande afastamento das restantes ou são inconsistentes com elas são habitualmente designadas por *outliers*. Estas observações são também designadas por observações “*anormais*”, *contaminantes*, *estranhas*, *extremas* ou *aberrantes*.

3. ANÁLISE DE DADOS E JUSTIFICATIVAS

Do resultado das discussões técnicas ocorridas no período de dezembro/2008 a abril/2010, obteve-se 100% de concordância entre os padrões propostos e aqueles que constam da Resolução CONAMA 382/2006, relativos aos mesmos poluentes e fontes de emissão. Para esses casos, justificativas técnicas adicionais foram dispensadas, exceto para fluoretos totais da unidade de Ácido Fosfórico, no qual foi acordado prazo para adequação e para material particulado, onde foi solicitado que o prazo para adequação seja negociado junto ao órgão ambiental licenciador para as empresas que necessitem.

Como a Resolução CONAMA 382/2006 foi adotada como referência principal, tornou-se relevante destacar e assinalar como objeto de maior discussão no escopo do trabalho, as justificativas referentes aos padrões propostos, cujas fontes não se encontram definidas nessa resolução, conforme Quadro 2.

Quadro 2 – Unidades e/ou Fontes de Emissão que não constam da Resolução CONAMA 382/2006, exceto ácido fosfórico.

Unidade de Produção	Fontes de emissão	Poluentes	
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)	Termofosfato – Forno elétrico de fusão	Fluoretos Totais	MP
Fertilizantes Nitrogenados – Ureia	Evaporação, Granulação e Perolação	Amônia ⁽¹⁾	MP
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Torre de absorção de H ₂ SO ₄ – Simples absorção convertida para dupla	SO ₂ ⁽¹⁾	SO ₃
Ácido Nítrico (HNO ₃) – Baixa pressão ou baixa escala de produção ⁽²⁾	Torre de absorção de HNO ₃	NO _x	
Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Reação de formação de H ₃ PO ₄ : filtragem e concentração	Fluoreto total ⁽¹⁾	MP

(1) = estabelecido prazo para adequação

(2) = produção menor que 120 t/dia

A seguir são apresentadas as proposições e justificativas técnicas, abrangendo o sistema de controle utilizado, análise estatística, o ganho ambiental, investimentos feitos e a serem feitos, prazos, referentes aos dados de emissão dos principais poluentes emitidos nas respectivas fontes de emissão das unidades produtivas.

3.1 – Material Particulado (MP)

PROPOSIÇÃO 1: Adotar os mesmos limites para MP especificados na Resolução CONAMA nº 382/2006, com prazos a serem discutidos com o órgão ambiental licenciador para as fontes com dificuldades de adequação.

JUSTIFICATIVA 1: Obsevando-se os gráficos de série temporal das Figuras A1, A2, A3 e A4 do Anexo A, que se referem as seguintes unidades produtivas e fontes de emissão: Misturadoras (Misturadores / Peneiramento / Transferências); Beneficiamento de Concentrado Fosfático (Secagem, moagem e transferência); Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP) (Acidulação, granulação, classificação e transferência) e Fertilizantes Fosfatados – MAP e DAP (Neutralização, Amoniação/granulação, Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferência), alguns resultados de medição mostraram-se acima dos limites que vêm sendo exigidos pelos órgãos ambientais locais e pela Resolução CONAMA nº 382/2006. Isso se deve ao fato de que essas fontes de emissão encontram-se em unidades mais antigas, com sistemas de controle que apresentam necessidades de manutenção, reforma e até mesmo de substituições de equipamentos / sistemas.

Apesar disso, objetivando ganho ambiental foi proposto que seja adotado o mesmo limite para material particulado de fontes novas, ou seja, de **150 mg/Nm³** para secagem de concentrado fosfático e de **75 mg/Nm³** para as demais fontes de emissão de MP, com concessões de prazos a serem discutidos com o órgão ambiental licenciador para as unidades que necessitem de manutenção mais rigorosa, para atender aos limites propostos, considerando as características locais e as características de cada unidade de produção.

3.2 – Fluoretos totais - Termofosfato

PROPOSIÇÃO 2: Estabelecimento do limite para fluoretos totais de 0,2 kg/t de fosfato alimentado para forno elétrico de fusão na produção de Termofosfato, com manutenção de 75 mg/Nm³ para material particulado.

JUSTIFICATIVA 2: A produção de fertilizantes Termofosfatados é realizada numa única planta existente no território nacional, localizada em Minas Gerais. A instalação desta planta foi iniciada em julho de 1967, completando em 1981 a atual capacidade produtiva de 180.000 toneladas de termofosfato magnesiano por ano. Esta planta com mais de 40 anos teve sua concepção baseada em tecnologia japonesa com utilização intensiva de energia elétrica no tratamento térmico do fosfato natural ou concentrado apatítico com adição de compostos magnesianos e sílicos em fornos elétricos com capacidade de 4t/h de produção.

O processo utilizado no tratamento do fluxo gasoso emitido é específico para este tipo de fonte, com a ocorrência de temperatura muito elevada dos gases, dificultando sobremaneira a reação no tratamento do flúor. No período de 2003 a 2007 foram realizados melhoramentos em seus sistemas de despoeiramento, com substituição dos equipamentos antigos e instalação de novos sistemas de filtros de mangas, além da injeção de material absorvente de flúor, o que permitiu obter redução na emissão de flúor na chaminé do forno. Conforme registros da empresa, o monitoramento indicava até 2004, antes das modificações, resultados médios de emissão de 0,25 kg/t de fosfato alimentado (taxa de emissão de fluoretos de 0,7 kg/h por forno), passando em 2006 e 2007, aos níveis médios de emissão em torno de 0,20 kg/t de fosfato, resultando numa taxa de emissão de 0,56 kg/h de fluoretos por forno, indicando necessidade ainda de aprimoramento e ajustes para garantir o compromisso do limite da emissão proposto. Os investimentos adicionais para controle da emissão de fluoretos para este nível foram de R\$ 4 milhões.

No período de 2005 a 2008, a emissão de **Fluoretos Totais** dessa fábrica apresentou médias anuais entre 0,175 a 0,208 kg/t de fosfato, o que efetivamente não se enquadra

no limite fixado pela Resolução CONAMA nº 382/2006 para **novas plantas de Fertilizantes Fosfatados, que é de 0,1 kg/t de P₂O₅ alimentado**. A unidade foi projetada e instalada atendendo ao limite de emissão de 0,3 kg/t de fosfato alimentado, correspondente a taxa de emissão de fluoretos de 0,84 kg/h por forno. Foram investidos R\$ 8 milhões em equipamentos de controle ambiental para a unidade operar com atendimento aos limites para emissão de flúor de 0,30 kg/t de fosfato alimentado e material particulado de 100 mg/Nm³ que foram fixados inicialmente pela Deliberação Normativa COPAM nº 011/86 de 16/12/1986 e ratificados pela Deliberação Normativa COPAM nº 01 de 24/02/1992, vigente até o momento no Estado de Minas Gerais.

Tendo em vista que a fase inicial do processo produtivo do Termofosfato, que envolve a fusão dos componentes em forno elétrico, é totalmente diferente dos demais fertilizantes fosfatados, foi proposto considerar o forno elétrico de fusão como fonte específica, fixando o **valor de 0,2 kg/t de fosfato** como limite para Fluoretos Totais, mantendo o **limite de 75 mg/Nm³ para a emissão de Material Particulado**.

3.3 – Amônia - Fertilizantes Nitrogenados (Evaporação, Granulação e Perolação) - ureia

PROPOSIÇÃO 3: Estabelecimento do limite de 150 mg/Nm³ de concentração de Amônia na emissão para as plantas de produção fertilizantes nitrogenados - ureia, com prazo de 4 anos para adequação. Ratificação do limite de 75 mg/Nm³ para material particulado.

JUSTIFICATIVA 3:

Histórico das plantas existentes:

Existe em operação na região Nordeste do país, duas plantas de produção de Ureia, sendo uma planta no Estado da Bahia, com projeto do início da década de 70 e entrada em operação em 1978. A outra fica no Estado de Sergipe e o projeto é do final da mesma década, com o início da operação em 1982.

A primeira unidade iniciou a produção com 800 t/d e a segunda iniciou operação com produção de 1.100 t/d. Ambas as fábricas utilizaram a tecnologia da *Toyo Engineering* e foram projetadas para níveis médios de emissão atmosférica para amônia em torno de 300 mg/Nm³.

Em 1998, a planta de Sergipe foi ampliada para 1.800 t/d mantendo a mesma tecnologia enquanto a planta da Bahia foi ampliada no ano 2000 para 1.500 t/d, adotando tecnologia da *Urea Casale*. Na ocasião, foram implantadas modificações nas plantas de modo a melhorar a eficiência do processo, visando alcançar uma maior conversão na área de síntese da ureia e uma maior recuperação da amônia livre, bem como foi aprimorado o processo de lavagem dos gases na torre de perolação. Tais medidas, contudo não trouxeram reduções significativas nas emissões de amônia.

Uma terceira planta de produção de Ureia está instalada e em operação no Estado do Paraná, que entrou em operação em 1982, produzindo 1500 t/d, com projeto do final da

década de 70, baseada na tecnologia da *Stamicarbon*. A unidade foi projetada para níveis médios de emissão atmosférica para amônia entre 150 de 300 mg/Nm³ na torre de perolação.

Em 1997, a unidade do Paraná foi ampliada para 1.975 t/d mantendo a mesma tecnologia de perolação. Na ocasião, foram implantadas modificações de modo a melhorar a eficiência do processo para se alcançar uma maior conversão na área de síntese da ureia e uma maior recuperação da amônia livre. Também nesta unidade, as modificações adotadas não trouxeram reduções significativas nas emissões de amônia da torre de perolação.

Controle das emissões de amônia:

O processo de controle das emissões de amônia tem relação direta com a taxa de conversão do processo de reação de síntese, com a recuperação da amônia livre formada e com o processo de concentração de ureia. Nesta última etapa ocorre a formação de biureto e amônia, sendo a maior formação nos evaporadores atmosféricos, uma vez que as condições de temperatura regulam sua formação. Para minimizar a emissão de amônia para a atmosfera, os gases são lavados no topo da torre de perolação com condensado de processo em instalações contendo "demister" (caso da planta da Bahia) ou recheios (caso Sergipe) de forma a reter parcela da amônia livre.

Os níveis médios de emissões de amônia nestas unidades de ureia se situam atualmente entre 150 e 300 mg/Nm³, apesar de todo esforço no controle e na busca de melhoria do processo produtivo e de controle de emissões. Como referência internacional, vale ressaltar que a EFMA – *European Fertilizer Manufacturers Association* no seu *Booklet* N^o 5 – página 19 – cita que as emissões de amônia nas unidades existentes se situam na faixa de 35 a 245 mg/Nm³, trazendo ainda o comentário de que o processo de remoção adicional da amônia através da lavagem aquosa (*scrubbing*) é ineficiente devido à baixa pressão parcial do gás amoníaco.

Como medida mitigadora de impacto, cabe destacar que as emissões residuais são lançadas no topo das torres de perolação, com altura elevada (70 metros nas plantas do

Nordeste e de 100 metros na unidade do Sul) permitindo boas condições de dispersão atmosférica da pluma de emissão.

Proposta:

Está sendo proposto um limite de emissão de 150 mg/Nm³ que é desafiador, considerando que o valor de emissão atual está entre 150-300 mg/Nm³. Estão sendo estudadas alternativas tecnológicas no sentido de reduzir as emissões de amônia, contudo as baixas eficiências dos sistemas de controle por lavagem poderão exigir modificações antes da torre de perolação. Em função destas modificações, que acarretarão alterações significativas no processo produtivo e estrutural para enquadramento ao limite ora proposto de 150 mg/Nm³. Desta forma é proposto, conforme cronograma do Quadro 3, o estabelecimento de um prazo de, pelo menos, 4 anos para se realizar estas adaptações que serão de vulto e irão requerer esforços efetivos de aplicação de tecnologia e de investimentos para atendimento deste novo limite ora proposto.

Quadro 3 - Cronograma: Plantas de Fertilizantes Nitrogenados – Ureia

Ano ⇒	Ano 1					Ano 2					Ano 3					Ano 4								
Atividade	Meses ⇒					Meses ⇒					Meses ⇒					Meses ⇒								
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
Estudos de alternativas tecnológicas	■																							
Projeto (estrutural, físico e financeiro)						■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■						
Detalhamento + compra de equipamentos													■	■	■	■	■	■	■					
Obras + Construção + Implantação																				■	■	■	■	■
Testes e ajustes																								■

Análise estatística

A análise estatística dos dados (Anexo B) mostra também a dificuldade do setor para se atender padrões mais baixos para a amônia, cujos valores variaram de 98 a 258 mg/Nm³ para a empresa A (7 valores); de 180,42 a 388,06 para a empresa B (30 valores) e de 33 a 400 para a empresa C (41 valores), totalizando 78 observações. Observa-se nos gráficos da Figuras 2 e 3, que a empresa B tem uma distribuição diferente das empresas A e C, apresentado maiores valores de emissão.

Quando se considera o percentil 95 de todas as empresas obtém-se um valor igual a 342 mg/Nm³ (linha azul no gráfico da Figura 3).

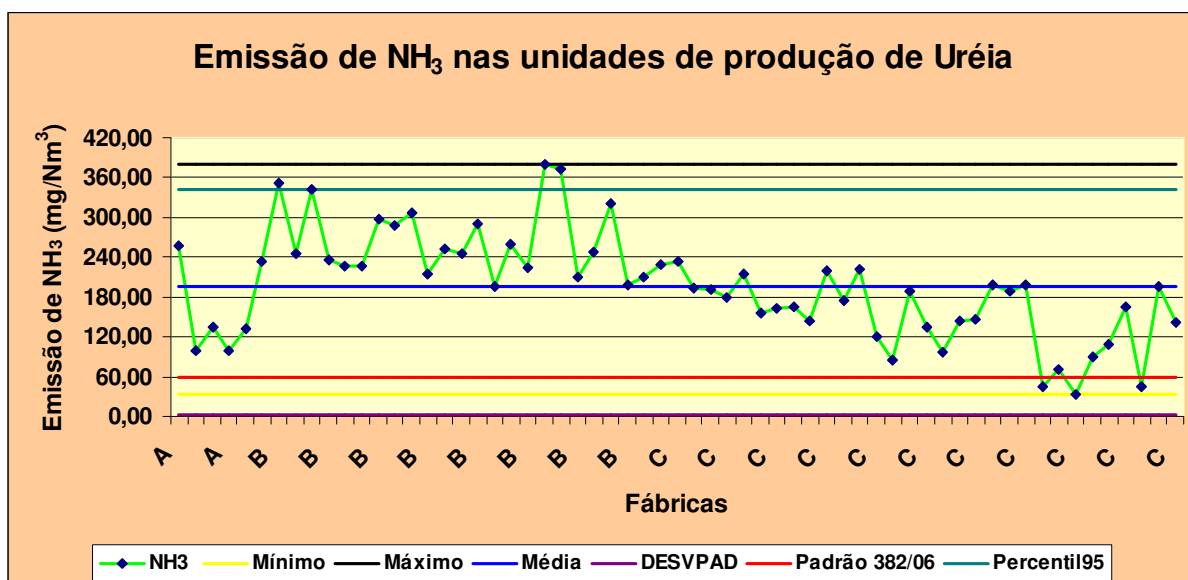


Figura 2 – Gráfico de linha das emissões de Amônia das empresas “A”, “B” e “C” de Fertilizantes nitrogenados - Ureia.

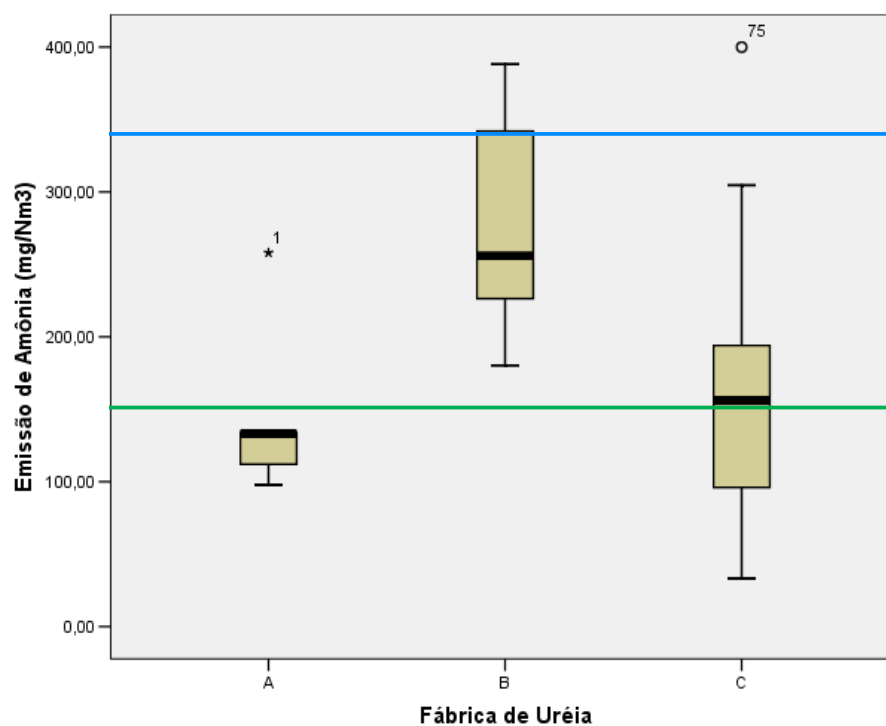


Figura 3 – Gráfico em caixa de emissão amônia do sistema de evaporação, granulação e Perolação da Unidade de Fertilizantes Nitrogenados - Uréia das empresas “A”, “B”, e “C”.

Uma vez que a empresa B está fora do intervalo interquartílico das empresas A e C, considera-se apenas os dados das empresas A e C para definição dos limites. Neste caso, o percentil 95 é de 225 mg/Nm³ (linha azul no gráfico da Figura 4).

Logo, considerando o ganho ambiental, a proposta de 150 mg/Nm³ é factível de ser atendida, desde que as empresas tenham o prazo de 4 anos para adequação (linha verde das Figuras 3 e 4).

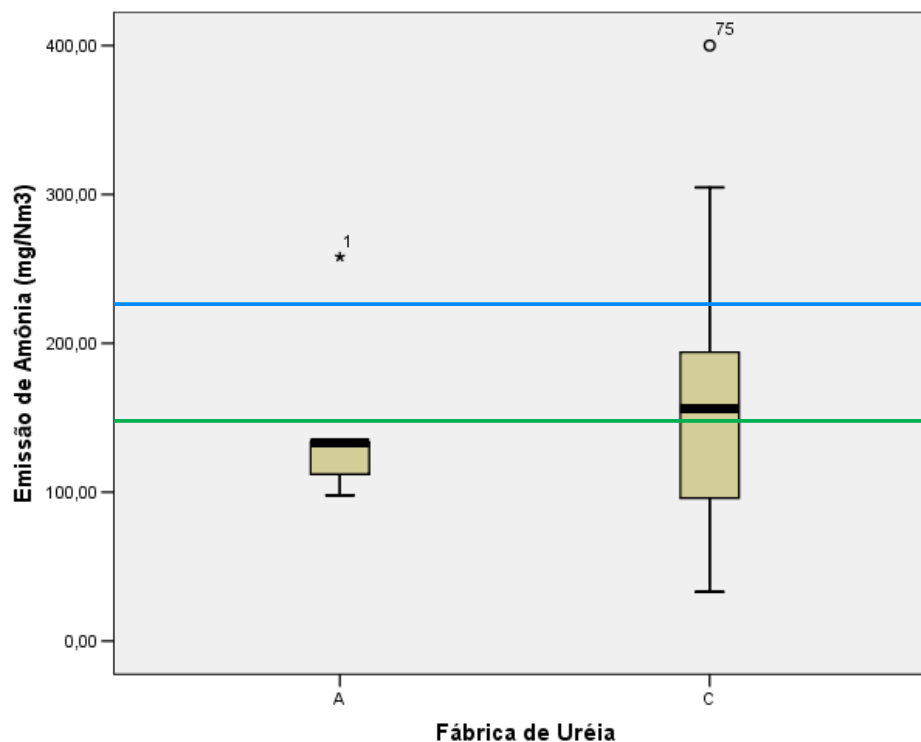


Figura 4 – Gráfico em caixa de emissão amônia do sistema de evaporação, granulação e Perolação da Unidade de Fertilizantes Nitrogenados - Uréia das empresas “A” e “C”

3.4 – SO₂ – Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) - Conversão de Simples para Dupla absorção

PROPOSIÇÃO 4: Estabelecimento do limite para Dióxido de Enxofre (SO₂) de 3,0 kg/t de H₂SO₄ a 100% na torre de absorção para produção de Ácido Sulfúrico que utiliza processo de simples absorção convertida para dupla, com manutenção do limite de 0,15 kg/t H₂SO₄ a 100% para Trióxido de Enxofre (SO₃).

JUSTIFICATIVA 4: Existem atualmente em operação duas plantas de produção de Ácido Sulfúrico que utilizam torres de simples absorção convertidas em dupla, ambas instaladas no Município de Cubatão no Estado de São Paulo.

Uma delas (Fábrica G) é uma planta modelo DPG (*David Power Gas*) que foi instalada em 1975 com capacidade original de 1000 t/dia, utilizando torre de simples absorção e com eficiência de até 98% de conversão, equivalente a uma emissão residual de SO₂ de 13,6 kg/t ácido produzido, resultando numa taxa de emissão de SO₂ de 567 kg/h.

Esta planta foi revisada pela *Lurgi*, em 1986, com a adaptação da produção do sistema de conversão em 4 leitos (2+2) e implantação de sistema de dupla absorção, ampliando a produção para 1450 t/dia e melhorando a taxa de conversão máxima de projeto de 98% para o nível de 99,5%, equivalente a emissão residual SO₂ de 3,5 kg/t H₂SO₄ a 100%. Com esta alteração implantada, a taxa de emissão de SO₂ nesta unidade foi reduzida para níveis de 212 kg/h, obtendo-se uma redução de 355 kg/h de emissão SO₂ para a atmosfera em relação ao projeto original.

Novas melhorias e modificações foram implantadas para atualização da planta, como a adoção de novo catalisador para possibilitar melhor atividade catalítica no último leito e melhor eficiência de conversão neste estágio, e a unificação das emissões residuais dos gases por uma única chaminé com maior altura e vazão conjunta, permitindo uma melhor dispersão na atmosfera com menor concentração de SO₂.

Todas as modificações e melhorias implantadas foram criteriosamente analisadas e aprovadas pelo órgão ambiental responsável, fixando-se o limite atual da fonte, em relação a sua concepção, em 3,5 kg SO₂/t H₂SO₄ a 100%.

Basicamente, as modificações para as modalidades de simples para duplo contato ocorrem na etapa de absorção intermediária, ou mais especificamente na inclusão de outra torre de absorção, de outro sistema de circulação de ácido e de resfriadores intermediários para a troca de calor entre gases circulantes no sistema conversor – torre de absorção primária. A exigência de instalação de trocadores de calor no circuito de gases do sistema conversor para torre de absorção primária decorre da necessidade de proceder a um abaixamento de temperatura (da ordem de 180 a 200 °C) da massa gasosa efluente do conversor, de modo a permitir sua introdução na referida torre de absorção. O conjunto de trocadores de calor opera de modo que o resfriamento da alimentação da torre de absorção primária proporciona o aquecimento dos gases que retornam dessa torre para o conversor.

Em resumo, seguem as fases de implantação das melhorias e seus respectivos investimentos e ganhos ambientais, expresso no Quadro 4.

Quadro 4 – Investimentos efetuados na fabricação de H₂SO₄ - processo de simples absorção convertida para dupla

Descrição	Custo (R\$)
Instalação da 2ª torre de absorção na unidade	6.000.000,00
Melhorias para operação em dupla absorção	3.500.000,00
Instalação de catalisador de alta performance, com melhorias nas unidades e unificação da Chaminé	1.800.000,00
Melhoria no sistema Eliminador de Névoas ácidas	50.000,00
Substituição da Torre de Secagem e do Eliminador	3.650.000,00
Total investido (principais modificações)	15.000.000,00

Dentro das condições de projeto e após todas as melhorias já implantadas para operação dessa planta não é possível conseguir a garantia de operação abaixo dos limites que estariam sendo estabelecidos durante todo o tempo de campanha, principalmente pelo tempo de operação da mesma e somente seria possível tentar viabilizar sua operação com emissões de SO_2 dentro do limite de 2,0 kg/t H_2SO_4 a 100% em se alterando e modificando todos os equipamentos principais de conversão, troca de calor e absorção (o que caracterizaria uma ampliação como uma nova unidade, que não é o escopo deste processo).

Entretanto, dentro das opções tecnológicas atualmente estudadas, estaria sendo viabilizado uma modernização do sistema de conversão e seus sistemas de troca de calor (combinados com a manutenção do uso de catalisador de alta performance) que teoricamente viabilizariam uma garantia de produção com eficiência de conversão abaixo de 99,55%, equivalendo a uma emissão residual de cerca de 3,07 kg SO_2 /t H_2SO_4 a 100% necessitando, no entanto o desenvolvimento de estudos de viabilidade, de projetos e aquisição de novos equipamentos, seguida da implantação, testes e ajustes da planta, com previsão de um prazo mínimo de 4 (quatro) anos para sua viabilização.

A outra planta (Fábrica H) foi instalada em 1970, com projeto original da *Dorr Oliver* utilizando tecnologia de “Simple Absorção de SO_3 ”. Nesta tecnologia a unidade tinha como projeto a eficiência de conversão de SO_2 em SO_3 de 98,0% correspondente a uma emissão de SO_2 de 13,1 kg/t de H_2SO_4 a 100%. Com produção original de 643 t/dia a taxa de emissão de SO_2 era de 351,1 kg/h.

Em 1986 a unidade sofreu alterações com a implantação do “Sistema de Dupla Absorção de SO_3 ”, que, ao custo total de R\$ 65 milhões (base 2010), envolveram a instalação dos seguintes equipamentos:

- Trocador gás-gás frio;
- Economizador;
- Torre de absorção intermediária;
- 4 Resfriadores de ácido;
- Bomba de recirculação de ácido.

Esta modificação possibilitou a redução de emissão de SO_2 para 4,40 kg/t de H_2SO_4 produzido, permitindo, com uma produção de 900 t/dia de ácido, uma redução da taxa de emissão de SO_2 para 183,3 kg/h.

A partir de 1996, com as substituições por novos catalisadores resultantes da evolução tecnológica, possibilitou, dentre as principais vantagens, o início da atividade catalítica com temperaturas inferiores em até 40°C , além de maior performance no último leito catalítico, onde há maior dificuldade de conversão, devido à baixa concentração de SO_2 em equilíbrio com a concentração de SO_3 , permitindo aumentar a eficiência de conversão e minimizar as emissões de SO_2 . Estas substituições envolveram custos (base 2010) de 0,7 milhões de reais.

Em 1999, com a substituição da Torre de Absorção Intermediária, implementando uma nova tecnologia de irrigação de ácido, levando a um melhor desempenho de absorção de SO_3 , aliada a utilização de catalisadores de alta performance no 4º leito catalítico, possibilitou, conforme projeto aprovado pelo órgão ambiental, operar com nível de eficiência de conversão máxima de 99,47%, equivalente a emissão de SO_2 de 3,50 kg/t H_2SO_4 produzido. Esta modificação envolveu um investimento total (base 2010) de 19,5 milhões de reais.

Proposta:

A proposta de limite de emissão para SO_2 de 3,0 kg/t H_2SO_4 produzido implicará, para estas duas plantas (fábricas G e H), a necessidade de diversas avaliações de processo e equipamentos, entre as quais podemos considerar:

- Avaliar o conjunto turbina a vapor e soprador de ar, a fim de atender à demanda de ar que possibilite uma concentração ideal de SO_2 na entrada do 1º leito catalítico, assim como fornecer ar para resfriamento dos gases de saída do 3º leito catalítico.
- Avaliação do tipo e quantidade de queimadores de enxofre, assim como o leiaute da fornalha, a fim de garantir a manutenção do teor de SO_2 na entrada do 1º leito catalítico.
- Avaliar o avanço tecnológico de catalisadores, todo o sistema de conversão, englobando os seguintes equipamentos (conversor e trocadores gás-gás), buscando

principalmente a otimização das temperaturas dos gases na entrada de cada leito catalítico e, por conseqüência, a maximização de conversão de SO₂ para SO₃.

- Avaliar todo o sistema de circulação de ácido, incluindo os seguintes equipamentos do sistema de absorção (torres de absorção, superaquecedores de vapor/economizadores), buscando principalmente a otimização das temperaturas do ácido sulfúrico e gases na entrada de cada torre de absorção.

Após estudos de viabilidade técnica, segue-se a fase de desenvolvimento de projetos e aquisição dos possíveis equipamentos a serem substituídos (tais como: turbina a vapor; sistema de queima de enxofre; trocadores de calor gás-gás e economizador), para posterior implantação, testes e ajustes das plantas para enquadramento ao novo limite de emissão, exigindo, conforme cronograma do Quadro 5, um prazo mínimo de 4 (quatro) anos. De acordo com levantamentos realizados, foi estimada a necessidade de investimentos variando de 21 milhões (Fábrica G) a 25 milhões de reais (Fábrica H).

Quadro 5 - Cronograma – Plantas de Ácido Sulfúrico convertidas – São Paulo

Ano ⇒	Ano 1				Ano 2				Ano 3				Ano 4											
Meses ⇒	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
Estudos de alterações e viabilidades																								
Projeto (estrutural, físico e financeiro)																								
Detalhamento + compra de equipamentos																								
Obras e Implantação + Testes e ajustes																								
Testes e ajustes																								

Análise estatística

A análise estatística dos dados (Anexo C) fornecidos para plantas de ácido sulfúrico convertidas de simples absorção para dupla absorção, cujos valores variaram de 2,05 a 3,48 kg/t H₂SO₄, com 592 valores da empresa G e 15 valores da empresa H, apresentou um valor para o percentil 95 com *outliers* de 3,05 kg de SO₂/t H₂SO₄ (linha azul da Figura 5). Após retirada dos *outliers*, o cálculo do percentil 95 foi equivalente a 2,85 kg de SO₂/t H₂SO₄ (linha vermelha da Figura 6).

Logo, propõe-se um valor de 3,0 kg de SO₂/t H₂SO₄ (linha verde da Figura 6), objetivando ganho ambiental.

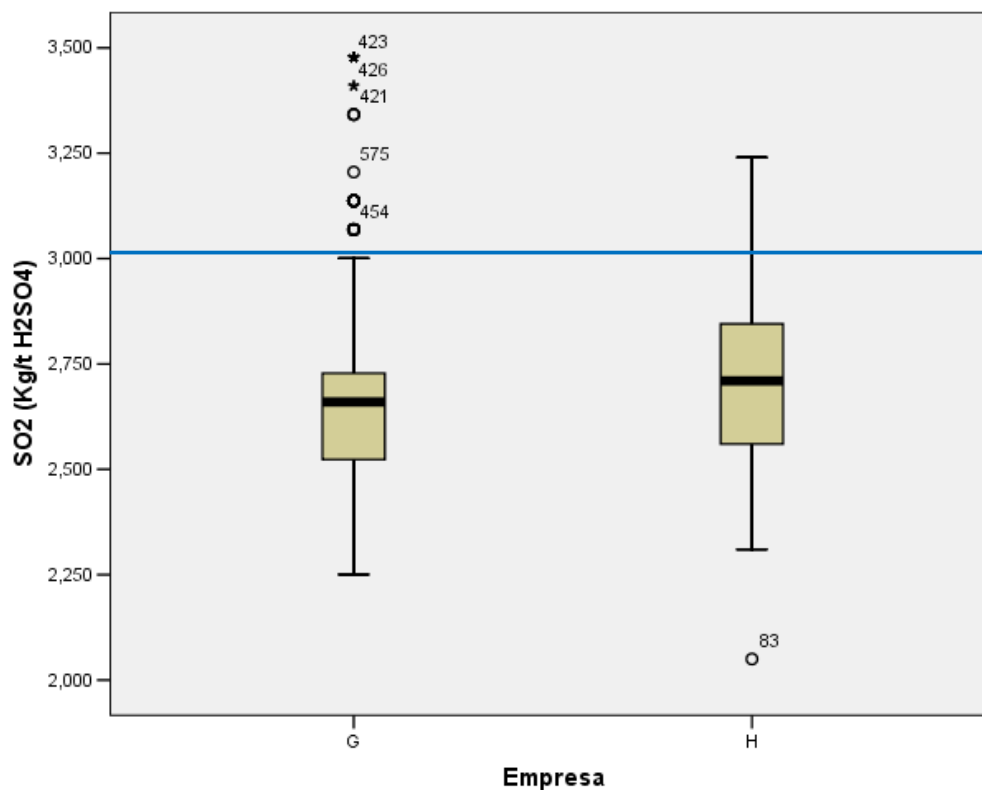


Figura 5 – Gráfico em caixa de emissão SO₂ do sistema de simples absorção convertida para dupla da fabricação de ácido sulfúrico das empresas “G” e “H”, com outliers

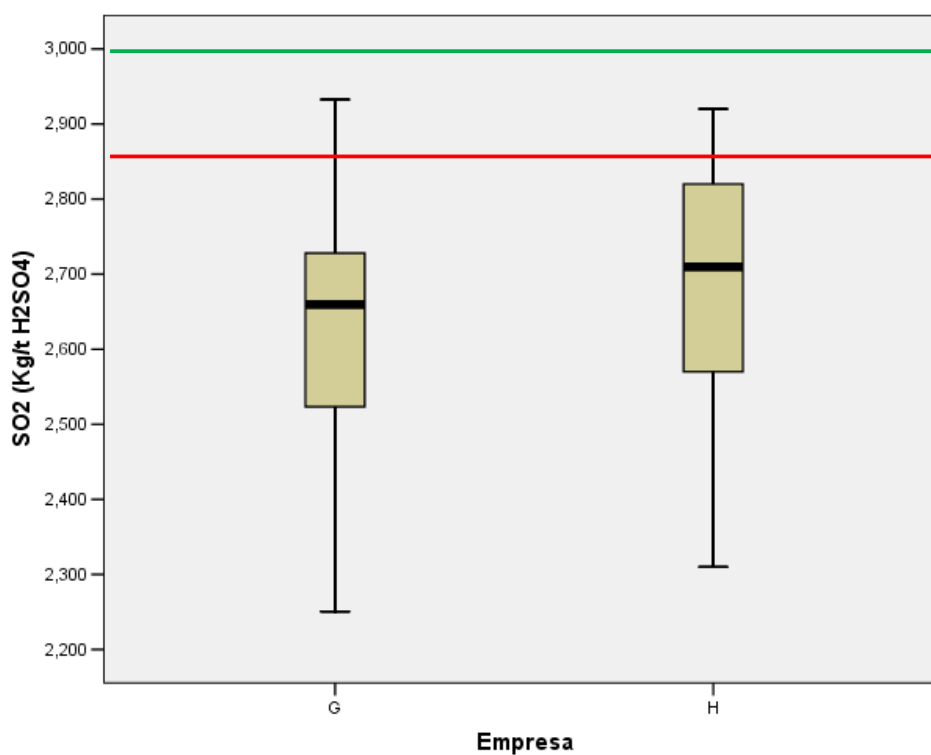


Figura 6 – Gráfico em caixa de emissão SO₂ do sistema de simples absorção convertida para dupla da fabricação de ácido sulfúrico das empresas “G” e “H”, sem outliers

3.5 – NO_x – Ácido nítrico (HNO₃) - Baixa pressão ou baixa escala de produção

PROPOSIÇÃO 5: Estabelecimento do limite de 5,0 kg de NO_x/t de HNO₃ a 100%, na torre de absorção para produção de Ácido Nítrico que utilizam processos de baixa pressão ou baixa escala de produção (menor que 120 t/dia).

JUSTIFICATIVA 5: Existem instaladas e em operação no país duas plantas de Ácido Nítrico que apresentam dificuldades de atender os limites da Resolução CONAMA 382/2006. Uma das plantas, situada em São Paulo, produz 220 t/dia e utiliza o processo de baixa pressão. A outra planta se situa na Bahia, produz 110t/dia e seu processo é de média pressão.

Planta de Ácido Nítrico de baixa pressão – São Paulo:

Existem atualmente em operação no mundo duas plantas de Ácido Nítrico de baixa pressão - uma na Alemanha e outra no Brasil, sendo a unidade existente no país, instalada no Estado de São Paulo, com projeto datado de 1954 e início de operação em 1957. Sua tecnologia é da UHDE e seu processo de produção de baixa pressão se baseia na oxidação catalítica da amônia (sob pressão atmosférica) e absorção (1,4 atmosfera), utilizando como matérias primas a amônia e o ar atmosférico. A capacidade original era de 180 t/dia, com produção atual de 220 t/dia em função de pequenas alterações e ajustes realizados.

As reações de oxidação e absorção dos gases nitrosos (NO e NO₂) são exotérmicas e favorecidas por pressões elevadas e baixas temperaturas e como a planta opera com pressão próxima da atmosférica ao longo de todo o processo, as eficiências dessas reações ficam limitadas. Plantas mais modernas utilizam pressões elevadas no processo, variando de 3 a 13 atmosferas, resultando em unidades com maior eficiência de absorção, operando com equipamentos de dimensões menores.

Não é possível aumentar a pressão de absorção da unidade com os equipamentos atuais. Um aumento da pressão somente é possível com a instalação de um novo compressor de gás nitroso e de novas torres de absorção, com espessura compatível com esse aumento de pressão, o que significa construir nova unidade.

O sistema de absorção da unidade é composto de 10 (dez) torres em série, nas quais circulam os gases nitrosos, admitidos na primeira torre (Torre A), em contracorrente com a água de processo, admitida nas últimas torres (Torres I e J). Em cada uma das torres há uma circulação de solução de ácido para permitir a reação com os gases nitrosos, sendo esse ácido resfriado em trocadores de calor de modo a aumentar a eficiência da reação de absorção.

Em 1990 foi implantado projeto para a redução das emissões de NO_x, que eram maiores do que 4000 ppm, para o nível de 1200 ppm, através de modificações nas duas últimas torres de absorção, com investimentos da ordem de R\$ 5 milhões.

Para reduzir o nível das emissões, o projeto baseou-se nas seguintes modificações na Unidade:

- Introdução de dois trocadores de calor para resfriar o líquido circulante da Torre C, que era anteriormente resfriado no vaporizador de amônia;
- Substituição do recheio cerâmico das duas últimas torres por dois tipos de recheios mais eficientes de anéis *Pall* de polipropileno de 1 ½”;
- Introdução de distribuidores tipo *spray* no topo das últimas duas torres;
- Instalação de um redistribuidor de líquido entre os dois leitos de cada uma das duas últimas torres;
- Inversão do fluxo de gás nas últimas duas torres para passar de contracorrente para o sentido co-corrente.

Em 1994 foi instalado um coletor de gás após o leito inferior das torres I e J, visando otimizar a perda de carga ao longo da torre, com investimento de R\$ 1,5 milhões.

Em 1995, o limite de emissão de NO_x nos gases residuais passou a ser de 800 ppm, equivalente ao padrão de emissão de NO_x de 5,0 kg/t de HNO₃ 100% produzido, exigido pelo órgão de controle ambiental, o que exigiu a instalação de sistema de controle através da lavagem do gás residual pela adição de uma solução de peróxido de hidrogênio, alimentado na sucção da bomba de circulação de solução de ácido da Torre J. Com esta modificação, resultante de projeto desenvolvido pela *Haldor Topsoe*, a vaporização da amônia passou da solução de circulação das Torres I e J para a solução das Torres G, H

e I. Em 1998, foi realizada uma modificação no sentido de fluxo da Torre J, que passou de co-corrente para contracorrente. Estas modificações envolveram um investimento de R\$ 4 milhões.

Em 2008 foi realizada a substituição completa dos recheios cerâmicos da Torre A. O custo dessa substituição, incluídos os serviços de inspeção e reparos necessários na torre, ficou ao redor de R\$ 4 milhões.

Planta de Ácido Nítrico com baixa escala de produção (menor que 120 t/dia):

Outra planta de produção de Ácido Nítrico instalada no pólo industrial de Camaçari na Bahia, com menor escala de produção no país, produz atualmente 110 t/dia. O projeto data do final da década de 70, com início de produção em 1981 e com capacidade original de 100 t/dia, utilizando tecnologia de média pressão da Grande *Paroisse*, a qual se baseia na oxidação catalítica da amônia, tendo como matérias primas básicas a amônia e ar atmosférico. A implantação e posteriores modificações vêm sendo acompanhadas pelo órgão ambiental responsável.

O monitoramento diário realizado nos períodos de setembro a dezembro de 2008 e de janeiro a maio de 2009 mostraram resultados com média de emissão de NO_x de 3,5 kg/t de HNO_3 a 100% (com valor mínimo de 1,3 e máximo de 15,7 kg/t de HNO_3 a 100%).

O controle de emissão de NO_x é feito através do resfriamento dos gases de processo, utilizando-se uma unidade de refrigeração, sendo este processo, específico de uma tecnologia pertencente a empresa *CDL-Vitock*. Trata-se de um processo diferenciado e que minimiza outros impactos ambientais, uma vez que não há consumo de combustível. Estão sendo estudadas alternativas de mudança do fluido refrigerante da unidade de refrigeração, mas tais modificações não garantem, segundo estudos realizados até o momento, uma melhor eficiência do processo, a ponto de se poder assegurar uma redução significativa nas emissões de NO_x .

Proposta:

Considerando que as unidades acima referidas esgotaram atualmente as possibilidades de otimização e que modificações de maior vulto são difíceis de serem viabilizados em plantas de tão pequena escala e que utilizam tecnologia com mais de 30 anos, é apresentada a proposta de limite para NO_x de 5 kg/t de HNO_3 a 100% produzido.

Análise Estatística

Fabricação de HNO_3 – Emissão de NO_x

Unidade de baixa pressão ou baixa escala de produção – Torre de absorção

As empresas A, B, C e D apresentaram apenas 4 observações e a empresa E = 170 observações (ANEXO D). Foi utilizada a regra de identificação de *outliers*, ou valores extremos. Somente a empresa E apresentou 6 *outliers*. O percentil 95 de todas as observações com *outliers* foi igual a 5,42 (linha azul na Figura 7).

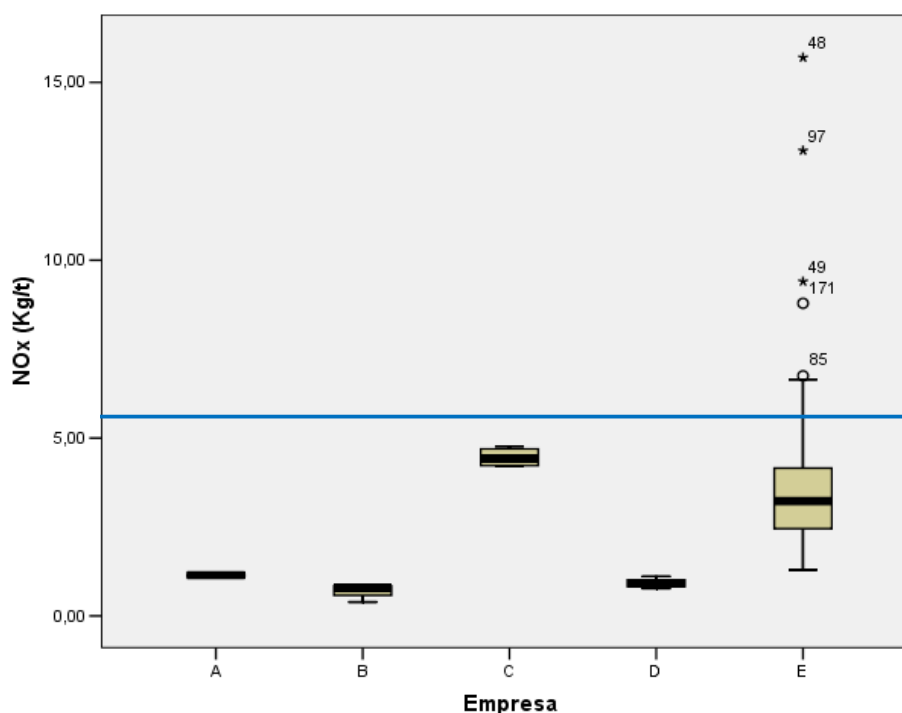


Figura 7– Gráfico em caixa de emissão de NO_x da unidade de baixa pressão ou baixa escala de produção da fabricação de ácido nítrico das empresas “C” e “E”.

Conforme metodologia adotada, para que o histograma final se apresentasse uniforme e sem classes vazias valores acima de 10,0 (linha azul no gráfico em histograma da Figura

8) e valores acima de 6,0 (linha verde no gráfico em histograma da Figura 8) foram desprezados.

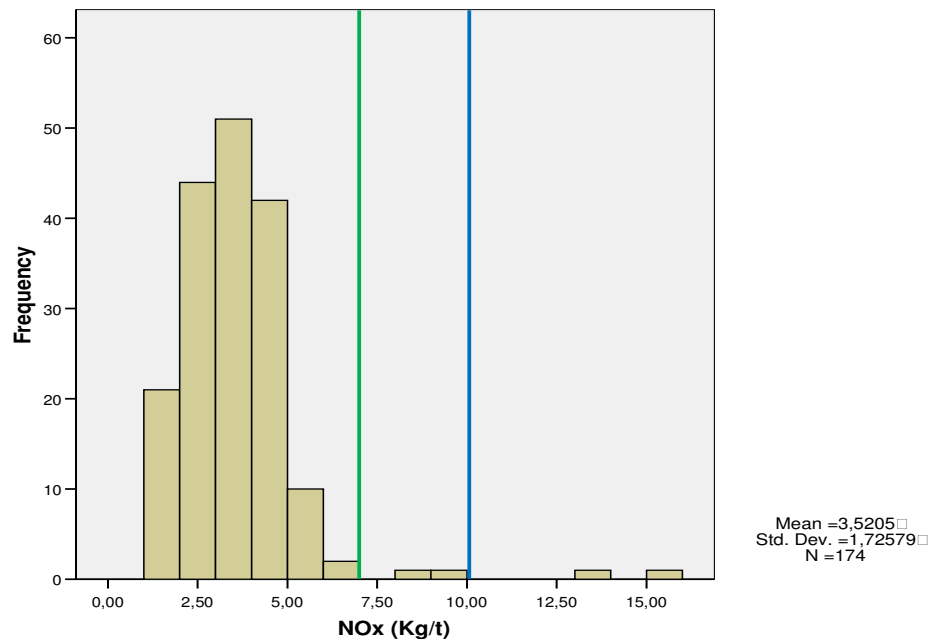


Figura 8 – Gráfico em histograma das emissões de NO_x da unidade de baixa pressão ou baixa escala de produção da fabricação de ácido nítrico das empresas “C” e “E”.

O percentil 95 das observações sem *outliers* foi de 5,02 (linha verde na Figura 9).

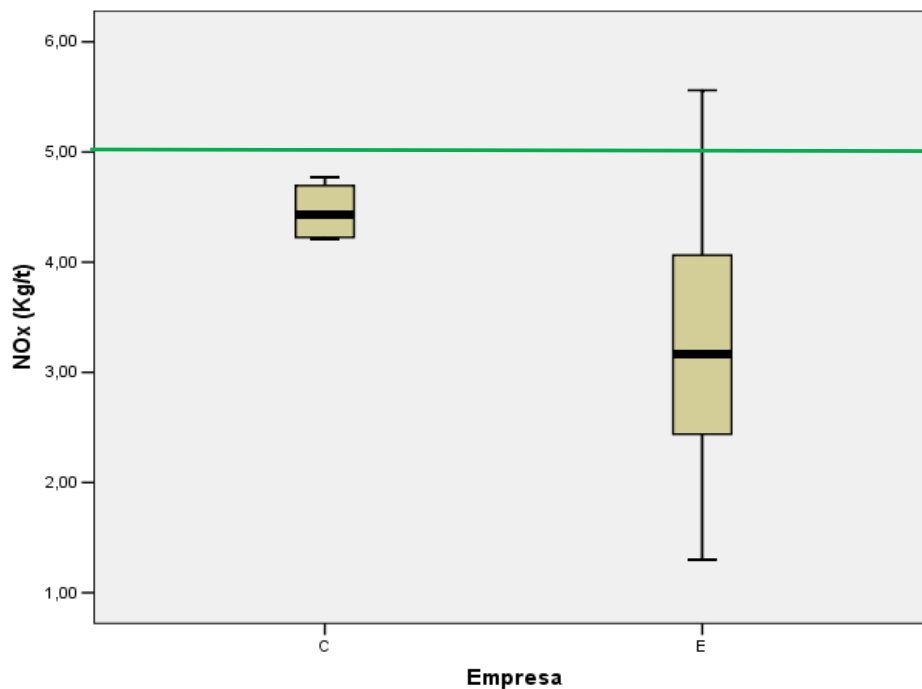


Figura 9 – Gráfico em caixa de emissão de NO_x da unidade de baixa pressão ou baixa escala de produção da fabricação de ácido nítrico das empresas “C” e “E” e sem *outliers*.

Logo, propõe-se o Limite de Emissão de 5 kg de NO_x/t de HNO₃ a 100% produzido.

3.6 – Fluoreto Total – Ácido Fosfórico (H_3PO_4)

PROPOSIÇÃO 6: Adotar o mesmo limite para Fluoretos Totais de 0,04 kg/t de P_2O_5 alimentado para produção de Ácido Fosfórico, com prazo de 5 anos para adequação e de 75 mg/ Nm^3 para material particulado na reação de formação, filtragem e concentração de H_3PO_4 para produção de Ácido Fosfórico.

JUSTIFICATIVA 6: Das unidades atualmente instaladas para a produção de ácido fosfórico, existem três plantas em operação no Estado de Minas Gerais, com tecnologia *Krebs-Rhoune Poulenc* que foram projetadas em meados da década de 70.

Duas delas tiveram suas capacidades diárias iniciais projetadas para produção de 470 toneladas de P_2O_5 cada uma. A tecnologia empregada se diferencia das demais no tipo de reatores utilizados para ataque da rocha fosfática com o ácido sulfúrico, os quais são circulares e possuem um agitador central e dez agitadores periféricos para promover o melhor contato entre o ácido e a rocha, bem como revolver toda massa do fundo do reator para a superfície, promovendo maior contato com o ar frio aspirado da atmosfera e permitindo controlar a temperatura da reação (“*air-cooling*” - resfriamento de ar).

O controle das emissões das plantas atuais (Processo Krebs-Rhoune Poulenc) é composto de um sistema de lavagem de gases, tipo conjunto Venturi - torre ciclônica de “spray”. Em 1987, foram realizadas modificações, substituindo o primeiro estágio de lavagem que era operada com água de recirculação por água mais limpa de processo, o que aferiu maior eficiência e confiabilidade ao sistema de controle.

A terceira unidade com projeto de 1996 e capacidade original de 520 toneladas de P_2O_5 operando em processo tipo “DIPLO” com uma das plantas já instaladas, com tecnologia *Krebs-Technip*, idêntica às anteriores.

Em 2004, modificações foram implantadas nas três unidades, abandonando-se a rota de processo tipo “DIPLO” para o conceito original de “Monocuba”, adequando-se os sistemas de lavagem, permitindo atender os níveis máximos de emissão regional vigente de 100 g/t P₂O₅ (ou 0,1 kg/t P₂O₅), envolvendo custos da ordem de R\$ 8,5 milhões. Os resultados do monitoramento das chaminés das três plantas, após 2004 apresentam valor médio de 0,0832 kg/t P₂O₅ alimentado (com mínimo de 0,0610 e máximo de 0,0942 kg/t P₂O₅ alimentado).

Vale ressaltar que, de acordo com as referências internacionais, a recomendação da *European Fertilizer Manufacturers Association* (EFMA, 2000) para plantas de produção de ácido fosfórico, com adoção de melhor tecnologia disponível (BAT- *Best Available Techniques*), como nível de emissão para fluoretos em plantas existentes, o valor é de 30 mg/Nm³. Assim sendo, se considerarmos a concentração de 30 mg/Nm³, para plantas usuárias desta rota tecnológica e em operação com vazão média de 121.000 Nm³/h, representaria uma taxa de emissão de 3,6 kg/h de fluoretos. Utilizando-se a alimentação de projeto prevista de 29,6 t/h de P₂O₅ tem-se um limite de emissão de 0,12 kg/t de P₂O₅ alimentado, o que é superior aos valores verificados nas referidas plantas, demonstrando atendimento ao limite de emissão fixado pelo órgão ambiental regional de 0,10 kg/t P₂O₅ alimentado.

Modificações e investimentos necessários:

Deverá ser realizado um estudo de projeto para modificação do sistema atual de lavagem de gases das unidades de ácido fosfórico, o qual atende o limite de emissão de 0,1 kg/t P₂O₅, para um sistema que atenda uma emissão inferior a 0,04 kg/t P₂O₅. Tal estudo será baseado principalmente na modificação do conjunto venturi/torre de lavagem existentes por lavadores de múltiplo estágios. Tais modificações, também devem incluir a troca de bombas, exaustores, tanques, entre outros equipamentos de grande porte para se adequarem ao sistema múltiplo estágio. Outro ponto impactante no grau de complexidade do estudo a ser feito, será o espaço físico disponível para tais modificações, uma vez que os sistemas de lavagem se encontram cercados de outros equipamentos e unidades. De

4. CONCLUSÃO

Diante do exposto, como produto das discussões técnicas ocorridas no período de dezembro/2008 a abril/2010, o subgrupo de fertilizantes propõe ao GT do CONAMA os limites de emissão de poluentes para fontes existentes das unidades produtivas de fertilizantes de base fosfórica e nitrogenada, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, mostradas nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

O que se encontra destacado em azul são as propostas de emissão para fontes existentes que não se encontram na Resolução CONAMA 382/2006.

Tab. 4 – Limites de emissão de poluentes atmosféricos para fabricação de fertilizantes

PROPOSTA SUBGRUPO FERTILIZANTES				
Unidade de Produção	Fontes de emissão	Amônia ⁽¹⁾	Fluoretos Totais ⁽¹⁾	MP ⁽¹⁾
Misturadoras	Misturadores /Peneiramento/ Transferências	NA	NA	75
Beneficiamento Conc. Fosfático	Secagem	NA	NA	150
	Moagem e Transferências	NA	NA	75
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)	Acidulação/Granulação (Granuladores / Secadores e Resfriadores)	NA	0,1 kg/t P ₂ O ₅ alim.	75
	Classificação e Transferências	NA	NA	75
	Termofosfato – Forno elétrico de fusão	NA	0,2 kg/t fosfato	75
Fertilizantes Fosfatados: MAP e DAP	Neutralização /Amoniação/Granulação	0,02 kg/t produto	0,03 kg/t P ₂ O ₅ alim.	75
	Secadores e Resfriadores	NA		75
	Classificação e Transferências	NA	NA	
Fertilizantes Nitrogenados – exceto ureia	Evaporação, Granulação e Perolação	60	NA	75
	Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferências	NA	NA	75
Fertilizantes Nitrogenados – ureia	Evaporação, Granulação e Perolação	150 Prazo = 4 anos	NA	75
	Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferências	NA	NA	75

Notas: (1) Expressos em mg/Nm³ – base seca, a menos que explicitado de outra forma; NA = Não aplicável.

Tab. 5 – Limites de emissão de poluentes atmosféricos para a fabricação de ácido sulfúrico

PROPOSTA SUBGRUPO FERTILIZANTES			
Unidade de Produção	Fontes de emissão	SO ₂	SO ₃
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Torre de absorção de H ₂ SO ₄ – Dupla absorção	2,0 kg/t de H ₂ SO ₄ 100%	0,15 kg/t H ₂ SO ₄ a 100%
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Torre de absorção de H ₂ SO ₄ – Simples absorção convertida para dupla	3,0 kg/t de H ₂ SO ₄ 100% Prazo = 4 anos	0,15 kg/t H ₂ SO ₄ a 100%

Tab. 6 – Limites de emissão de poluentes atmosféricos para a fabricação de ácido nítrico

PROPOSTA SUBGRUPO FERTILIZANTES		
Unidade de Produção	Fontes de emissão	NO _x ⁽¹⁾
Ácido Nítrico (HNO ₃)	Torre de absorção de HNO ₃	1,6 kg/t de HNO ₃ a 100%
Ácido Nítrico (HNO ₃) – Baixa pressão ou baixa escala de produção ⁽²⁾	Torre de absorção de HNO ₃	5,0 kg/t de HNO ₃ a 100%

(1) Resultados Expressos como NO₂ em base seca ; (2) Capacidade de produção menor que 120 t/dia

Tab. 7 – Limites de emissão de poluentes atmosféricos para a fabricação de ácido fosfórico

PROPOSTA SUBGRUPO FERTILIZANTES			
Unidade de Produção	Fontes de emissão	Fluoretos Totais	MP
Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Reação de formação de H ₃ PO ₄ : filtragem e concentração	0,04 kg/t de P ₂ O ₅ alimentado Prazo = 5 anos	75 g/Nm ³

Observa-se nessas Tabelas que os padrões propostos para os poluentes MP, amônia, fluoretos totais, SO₂, SO₃ e NO_x são idênticos aos da Resolução CONAMA 382/2006 quando se refere às mesmas fontes, ou seja, há 100% de concordância entre os valores e, portanto, ganho ambiental.

5. BIBLIOGRAFIA

1. BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 382 de 2 janeiro de 2007.** Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.
2. ZYLBERSZTAJN, DÉCIO; JANK, MARCOS SAWAYA et AL. **Complemento do Relatório sobre o Setor de Fertilizantes contido na página 154 do Relatório Final.** São Paulo, Setembro de 2002.
3. SOARES, José Francisco; SIQUEIRA, Arminda Lúcia. **Introdução à estatística médica.** Belo Horizonte: UFMG, 1999. Departamento de Estatística – UFMG.
4. GRAUER, Andréas. **Padrões de Emissão Atmosférica da Alemanha – TA Luft 2002.**
5. MINAS GERAIS. **Conselho de Política Ambiental. Deliberação normativa nº 01, de 24 de fevereiro de 1992.** Estabelece normas e padrões para emissões de poluentes na atmosfera e dá outras providências. In: FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Licenciamento ambiental: coletânea da legislação. 3 ed. Belo Horizonte: FEAM, 2002.
6. http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/200181_progr_pt.pdf>. **International Fertilizer Industry Association; United Nations Environment Programme. The fertilizer industry, world food supplies and the environment.** Paris: IFA, 1998. 60 p
7. MINAS GERAIS. **Conselho de Política Ambiental. Deliberação normativa nº 11, de 16 de dezembro de 1986.** Estabelece normas e padrões para emissões de poluentes na atmosfera e dá outras providências. In: FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Licenciamento ambiental: coletânea da legislação. 3 ed. Belo Horizonte: FEAM, 2002. p. 416-422.
8. PARANÁ. **Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 054/06 de 22 de dezembro de 2006.** Define critérios para o Controle de Qualidade do Ar com estabelecimento de padrões de emissão e de condicionamento. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/iap/Resolucao041-02.pdf>>.

ANEXOS

ANEXO A – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA MATERIAL PARTICULADO

Obsevando-se os gráficos das Figuras A1, A2, A3.1, A3.2 e A3.3, apenas alguns resultados de medição mostraram-se acima dos limites que vêm sendo exigidos pelos órgãos ambientais locais e pela Resolução CONAMA nº 382/2006. Foi identificado que essas fontes de emissão referem-se àquelas que se encontram em unidades mais antigas e com sistemas de controle que apresentam necessidades de manutenção, reforma e até mesmo de substituições de equipamentos / sistemas.

A1 – Misturadoras (Misturadores / Peneiramento / Transferências)

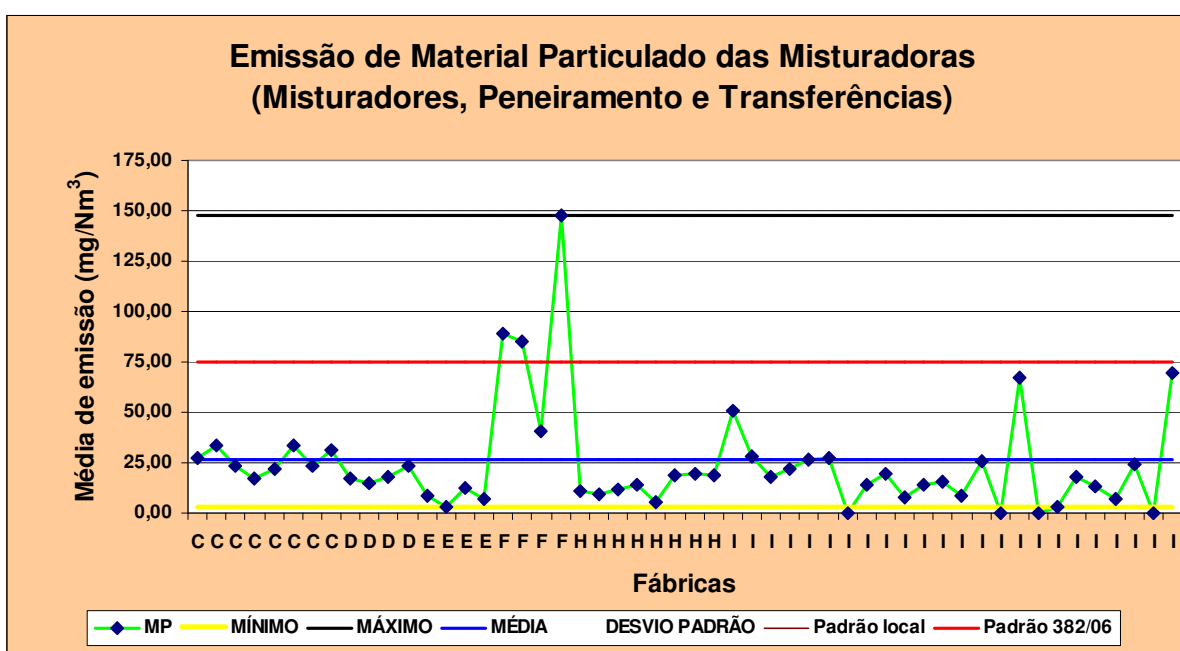


Figura A1 – Gráfico dos valores de emissão de MP das Misturadoras de fertilizantes fosfatados das fábricas C, D, E, F, H, I e J.

Verifica-se na Figura A1 que 75% das medições de particulados emitidos nas chaminés da unidade produtiva F violaram o padrão de 75 mg/Nm³ para essas fontes de emissão, no período considerado. As emissões das demais fábricas mantiveram-se abaixo do padrão da Resolução CONAMA 382/2006.

A2 – Beneficiamento de Concentrado Fosfático

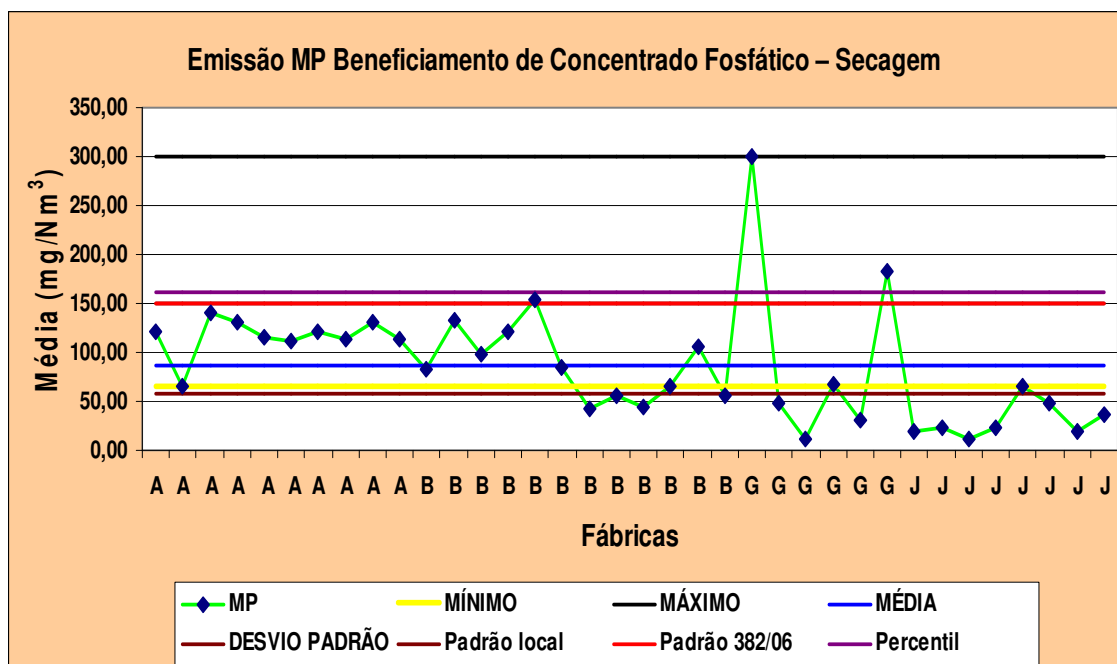


Figura A2 – Gráfico dos valores de emissão de MP na unidade de beneficiamento de Concentrado Fosfático das fábricas A, B, G e J.

Observa-se na Figura A2 que as fábricas A, B e J encontram-se abaixo do limite ou no limite de emissão estabelecido pela Resolução CONAMA 382/06. Entretanto, a fábrica G apresenta alguns pontos acima do padrão de 150 mg/Nm³.

A3 – Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)

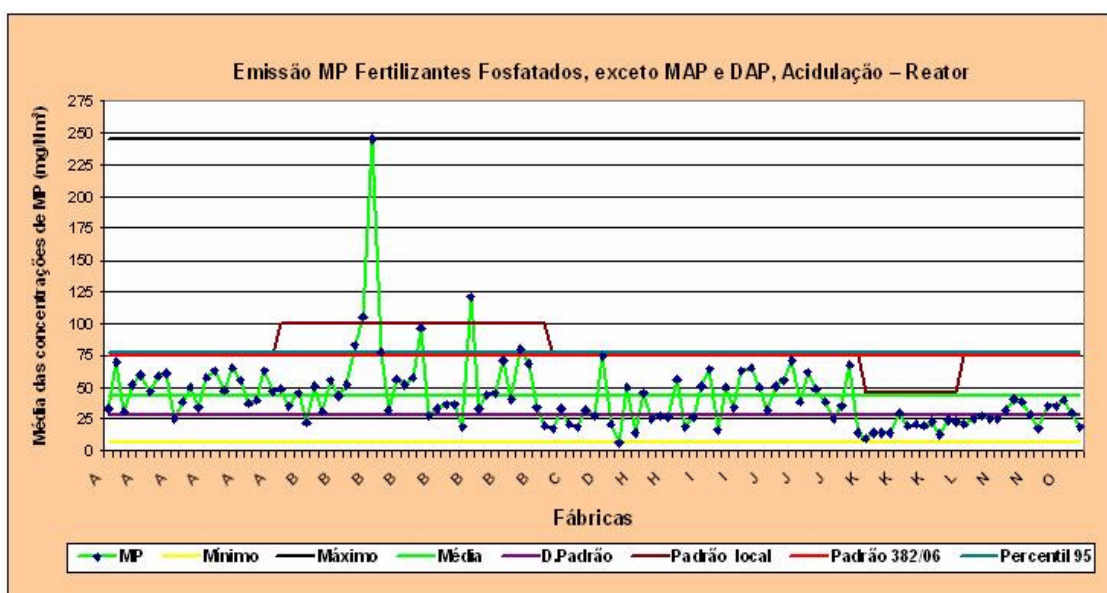


Figura A3.1 – Gráfico dos valores de emissão de MP do reator de acidulação das unidades de fertilizantes fosfatados, exceto MAP e DAP das fábricas de A, B, C, D, H, I, J, K, L, N e O.

Observa-se na Figura A3.1 que somente a fábrica B apresentou ultrapassagens do padrão CONAMA 382/2006 de 75 mg/Nm³, tendo como valor máximo de emissão, 250 mg/Nm³.

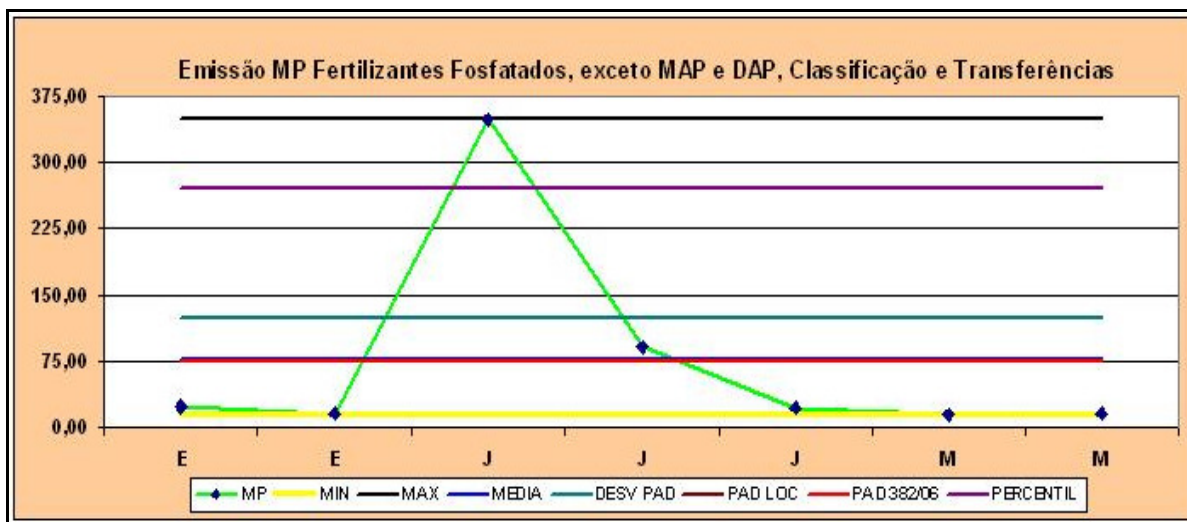


Figura A3.2 – Gráfico dos valores de emissão MP das fontes de classificação e transferências da unidade de fertilizantes fosfatados, exceto MAP e DAP.

Nota-se na Figura A3.2, que a fábrica J apresentou duas ultrapassagens do padrão CONAMA 382/2006 e padrão local, quando se mediu sua concentração média de emissão de material particulado no período considerado.

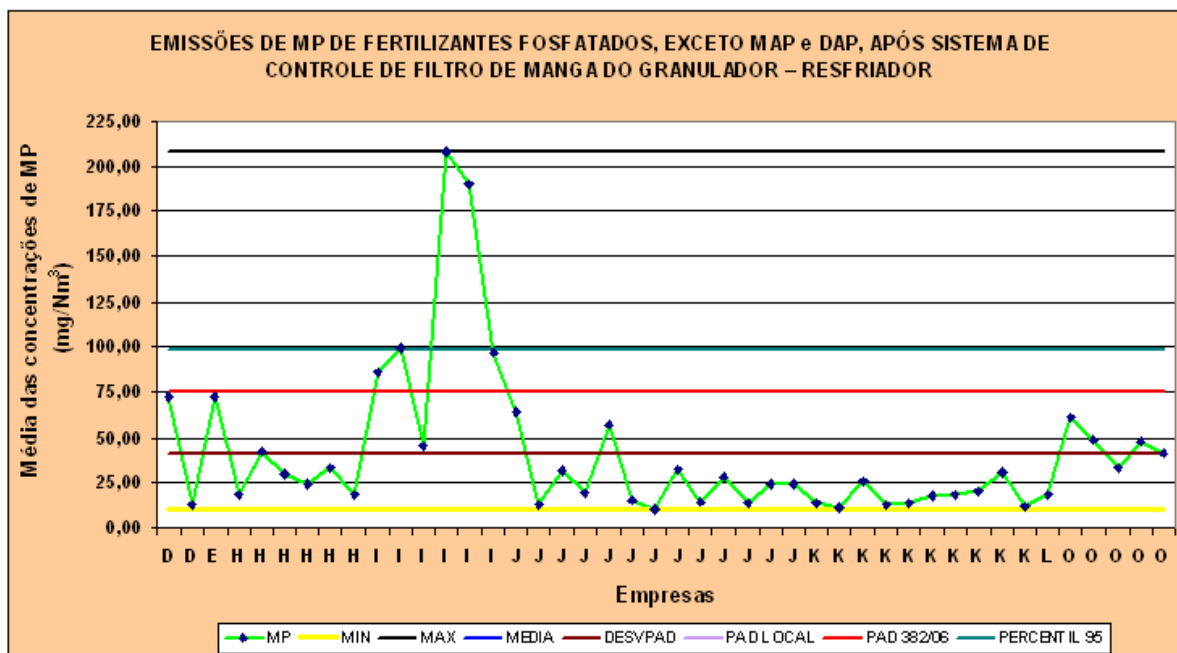


Figura A3.3 – Gráfico dos valores de emissão de MP, após sistema de controle de filtro de manga do granulador de fertilizantes fosfatados, exceto MAP e DAP das fábricas D, E, H, I, J, K, L e O.

Observa-se na Figura A3.3 que as emissões da fábrica I violaram os padrões 5 vezes.

A4 – Fertilizantes Nitrogenados

Tabela A4 – Emissão de Material Particulado da fábrica A da unidade de Fertilizantes Nitrogenados.

Fonte	Granulação Total - Lavador		Granulação - Granulador - Lavador		Granulação - secador + Resfriador + Lavador		Granulação - Pontos de Referência + Filtro de Mangas		Aglomeração Multifosfato + Lavador Venturi		Secagem Leito Fluidizado (Secador / Resfriador) + Filtro de Mangas		Granulação - Granulador + Lavador	
	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h
Média dos valores de MP determinados na emissão da chaminé	31,78	4,17	28,41	0,20	36,65	3,86	33,67	1,46	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
	32,45	4,97	32,81	0,31	51,93	4,83	47,11	1,68						
	20,52	3,51	16,15	0,16	55,30	5,97								
	20,30	3,33												
	20,32	3,29												
	38,14	5,14												
	41,11	6,56												
	31,99	4,75												
Mínimo	20,30	3,29	16,15	0,16	36,65	3,86	33,67	1,46	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
Máximo	41,11	6,56	32,81	0,31	55,30	5,97	47,11	1,68	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
Média	29,58	4,46	25,79	0,22	47,96	4,89	40,39	1,57	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
D.Padrão	7,74	1,05	7,05	0,07	8,11	0,86	6,72	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Padrão														
Padrão 382/06	75,00		75,00		75,00		75,00		75,00		75,00		75,00	

Na única unidade de produção fertilizantes nitrogenados de cujas fontes de emissão foram feitas medidas de material particulado, conclui-se com base na Tabela A5 que o padrão da Resolução CONAMA 382/2006 é atendido com folga. Observa-se que o valor máximo das emissões, no período considerado, foi de 55,30 mg/Nm³.

ANEXO B – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA NH₃ – Uréia

B1 – GRÁFICO DE LINHA

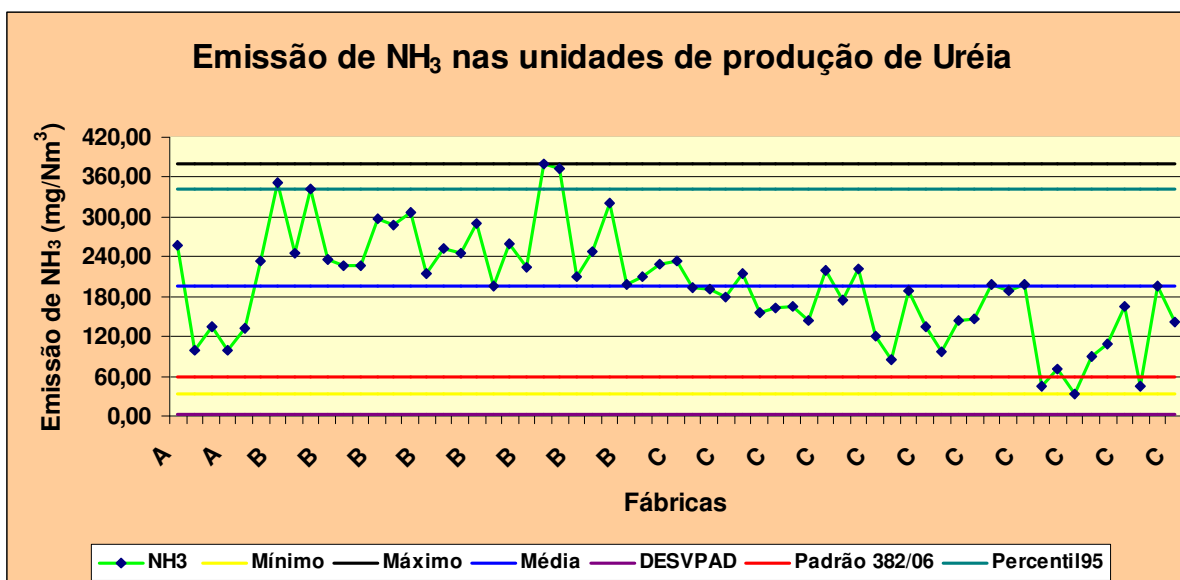


Figura B1 – Gráfico – Emissão de NH₃ nas unidades de fertilizantes nitrogenados com produção de uréia (P95 com outliers = 342).

B2 – GRÁFICOS EM CAIXA

Descriptives - Estatística descritiva da emissão de amônia da Empresa A

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm ³)	7	98,00	258,00	140,0000	54,43957
Valid N (listwise)	7				

Descriptives - Estatística descritiva da emissão de amônia da Empresa B

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm ³)	30	180,42	388,06	275,9927	63,20444
Valid N (listwise)	30				

Descriptives - Estatística descritiva da emissão de amônia da Empresa C

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm3)	41	33,00	400,00	151,0612	73,65402
Valid N (listwise)	41				

Descriptives - Estatística descritiva da emissão de amônia de todas empresas

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm3)	78	33,00	400,00	198,1191	91,66523
Valid N (listwise)	78				

Frequencies

Statistics

Emissão de Amônia (mg/Nm3)

N	Valid	78
	Missing	0

Emissão de Amônia (mg/Nm3)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 33,00	1	1,3	1,3	1,3
37,89	1	1,3	1,3	2,6
44,00	1	1,3	1,3	3,8
46,00	1	1,3	1,3	5,1
60,21	1	1,3	1,3	6,4
67,37	1	1,3	1,3	7,7
71,00	1	1,3	1,3	9,0
74,95	1	1,3	1,3	10,3
85,00	1	1,3	1,3	11,5
90,00	1	1,3	1,3	12,8
96,00	1	1,3	1,3	14,1
98,00	2	2,6	2,6	16,7
103,16	1	1,3	1,3	17,9
108,00	1	1,3	1,3	19,2
121,00	1	1,3	1,3	20,5
126,00	1	1,3	1,3	21,8
130,53	1	1,3	1,3	23,1
133,00	2	2,6	2,6	25,6
134,00	2	2,6	2,6	28,2
141,00	1	1,3	1,3	29,5
143,00	1	1,3	1,3	30,8
144,00	1	1,3	1,3	32,1

146,00	1	1,3	1,3	33,3
156,00	1	1,3	1,3	34,6
162,00	1	1,3	1,3	35,9
164,00	1	1,3	1,3	37,2
166,00	1	1,3	1,3	38,5
169,68	1	1,3	1,3	39,7
175,00	1	1,3	1,3	41,0
179,00	1	1,3	1,3	42,3
180,42	1	1,3	1,3	43,6
189,00	1	1,3	1,3	44,9
189,60	1	1,3	1,3	46,2
191,60	1	1,3	1,3	47,4
194,00	1	1,3	1,3	48,7
195,79	1	1,3	1,3	50,0
196,00	1	1,3	1,3	51,3
196,05	1	1,3	1,3	52,6
197,10	1	1,3	1,3	53,8
198,00	1	1,3	1,3	55,1
198,21	1	1,3	1,3	56,4
209,34	1	1,3	1,3	57,7
210,36	1	1,3	1,3	59,0
214,13	1	1,3	1,3	60,3
215,00	1	1,3	1,3	61,5
219,00	1	1,3	1,3	62,8
222,00	1	1,3	1,3	64,1
224,81	1	1,3	1,3	65,4
226,35	1	1,3	1,3	66,7
227,63	1	1,3	1,3	67,9
234,00	1	1,3	1,3	69,2
234,53	1	1,3	1,3	70,5
235,90	1	1,3	1,3	71,8
245,15	1	1,3	1,3	73,1
246,10	1	1,3	1,3	74,4
248,81	1	1,3	1,3	75,6
253,34	1	1,3	1,3	76,9
258,00	1	1,3	1,3	78,2
258,33	1	1,3	1,3	79,5
259,61	1	1,3	1,3	80,8
287,70	1	1,3	1,3	82,1
290,15	1	1,3	1,3	83,3
296,35	1	1,3	1,3	84,6
304,63	1	1,3	1,3	85,9
305,66	1	1,3	1,3	87,2
320,22	1	1,3	1,3	88,5
342,01	1	1,3	1,3	89,7
344,15	1	1,3	1,3	91,0
351,17	1	1,3	1,3	92,3
365,51	1	1,3	1,3	93,6
367,00	1	1,3	1,3	94,9
373,00	1	1,3	1,3	96,2
379,73	1	1,3	1,3	97,4
388,06	1	1,3	1,3	98,7

400,00	1	1,3	1,3	100,0
Total	78	100,0	100,0	

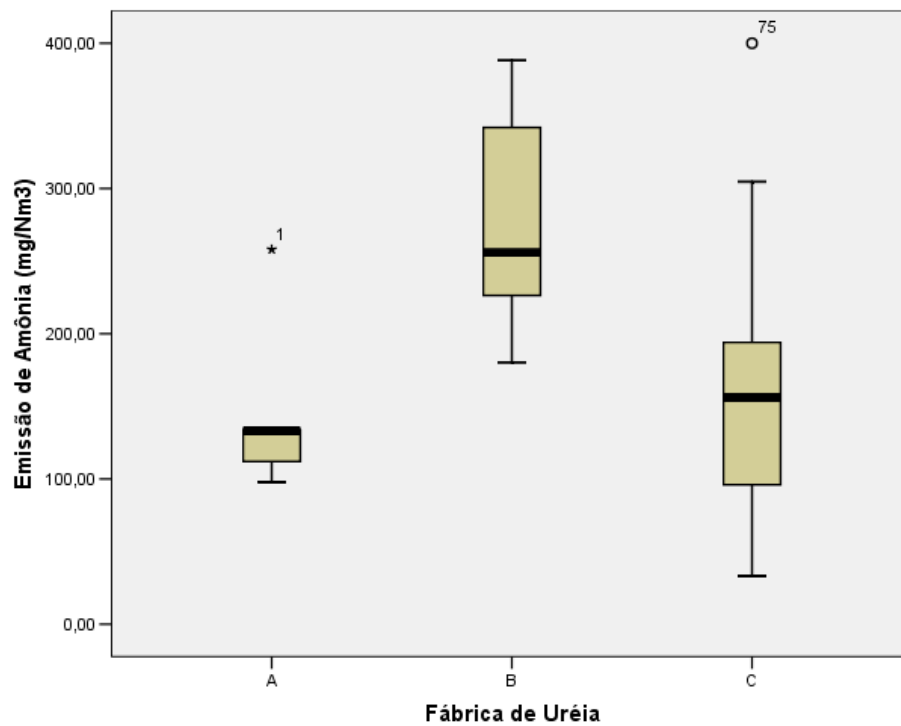
Explore

Fábrica de Ureia

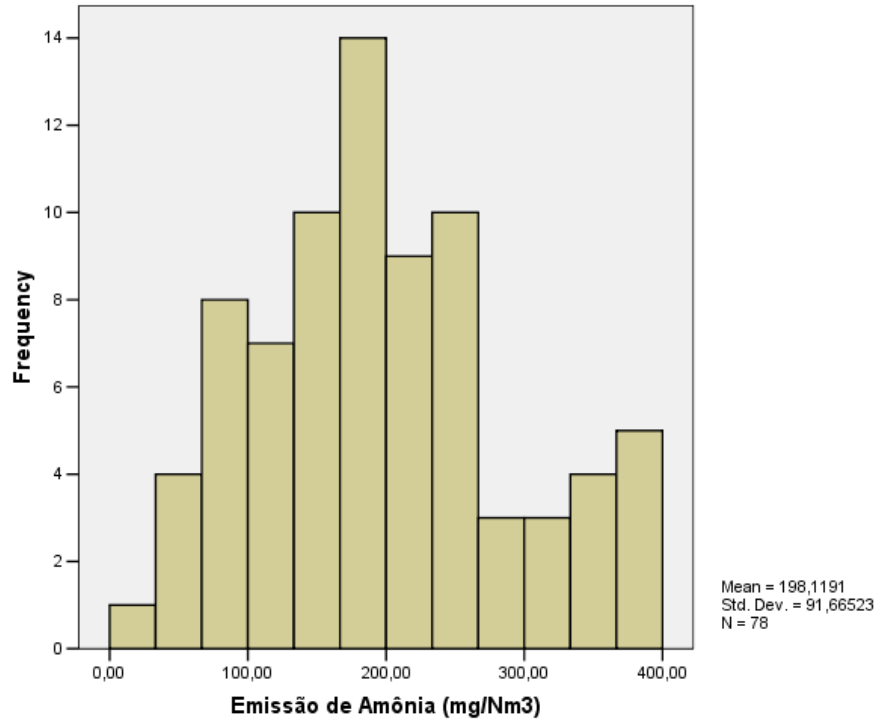
Case Processing Summary

		Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
Emissão de Amônia (mg/Nm ³)	A	7	100,0%	0	,0%	7	100,0%
	B	30	100,0%	0	,0%	30	100,0%
	C	41	100,0%	0	,0%	41	100,0%

Emissão de Amônia (mg/Nm³)



Graph

Descriptives - Emissão de amônia (mg/Nm³) das empresas A e C

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm3)	48	33,00	400,00	149,4481	70,78739
Valid N (listwise)	48				

Frequencies - Emissão de amônia das empresas A e C

Statistics

Emissão de Amônia (mg/Nm³)

N	Valid	48
	Missing	0

Emissão de Amônia (mg/Nm³)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 33,00	1	2,1	2,1	2,1
37,89	1	2,1	2,1	4,2
44,00	1	2,1	2,1	6,3
46,00	1	2,1	2,1	8,3
60,21	1	2,1	2,1	10,4
67,37	1	2,1	2,1	12,5

71,00	1	2,1	2,1	14,6
74,95	1	2,1	2,1	16,7
85,00	1	2,1	2,1	18,8
90,00	1	2,1	2,1	20,8
96,00	1	2,1	2,1	22,9
98,00	2	4,2	4,2	27,1
103,16	1	2,1	2,1	29,2
108,00	1	2,1	2,1	31,3
121,00	1	2,1	2,1	33,3
126,00	1	2,1	2,1	35,4
130,53	1	2,1	2,1	37,5
133,00	2	4,2	4,2	41,7
134,00	2	4,2	4,2	45,8
141,00	1	2,1	2,1	47,9
143,00	1	2,1	2,1	50,0
144,00	1	2,1	2,1	52,1
146,00	1	2,1	2,1	54,2
156,00	1	2,1	2,1	56,3
162,00	1	2,1	2,1	58,3
164,00	1	2,1	2,1	60,4
166,00	1	2,1	2,1	62,5
169,68	1	2,1	2,1	64,6
175,00	1	2,1	2,1	66,7
179,00	1	2,1	2,1	68,8
189,00	1	2,1	2,1	70,8
189,60	1	2,1	2,1	72,9
191,60	1	2,1	2,1	75,0
194,00	1	2,1	2,1	77,1
195,79	1	2,1	2,1	79,2
196,00	1	2,1	2,1	81,3
197,10	1	2,1	2,1	83,3
198,00	1	2,1	2,1	85,4
215,00	1	2,1	2,1	87,5
219,00	1	2,1	2,1	89,6
222,00	1	2,1	2,1	91,7
234,00	1	2,1	2,1	93,8
258,00	1	2,1	2,1	95,8
304,63	1	2,1	2,1	97,9
400,00	1	2,1	2,1	100,0
Total	48	100,0	100,0	

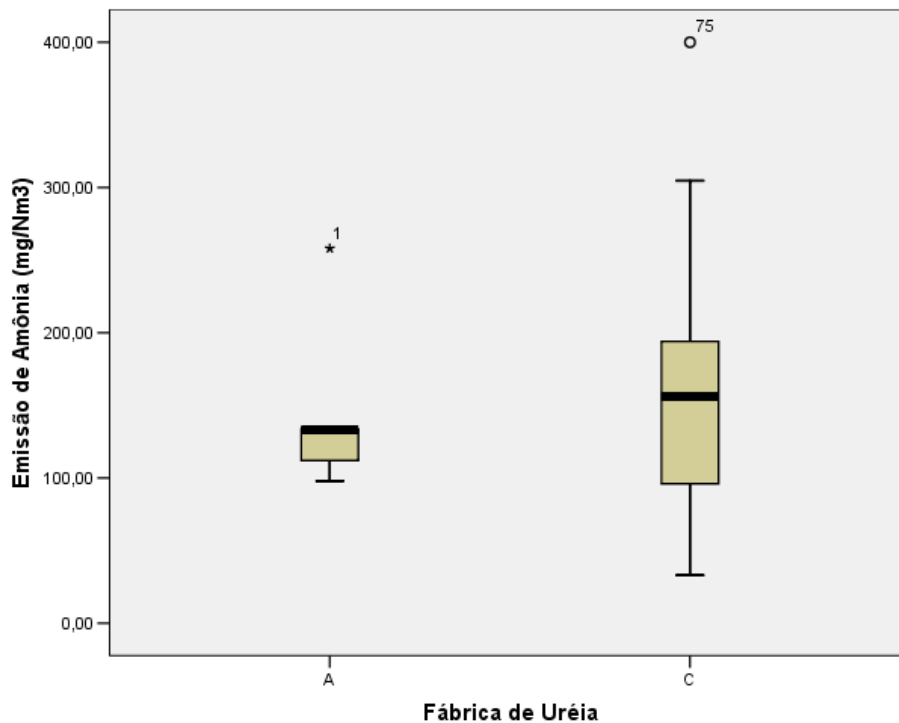
Explore

Fábrica de Ureia

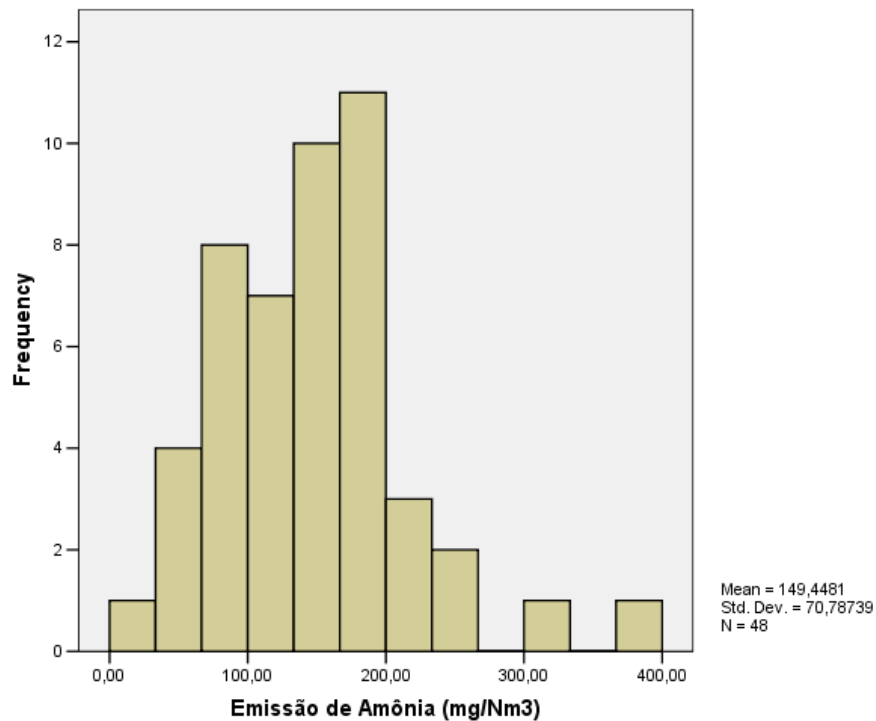
Case Processing Summary

		Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
Emissão de Amônia (mg/Nm ³)	A	7	100,0%	0	,0%	7	100,0%
	C	41	100,0%	0	,0%	41	100,0%

Emissão de Amônia (mg/Nm³)



Graph



Descriptives - Emissão de amônia das empresas A e C sem outliers maiores que 300

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm3)	46	33,00	258,00	140,6278	56,77907
Valid N (listwise)	46				

Frequencies

Statistics

Emissão de Amônia (mg/Nm3)

N	Valid	Missing
	46	0

Emissão de Amônia (mg/Nm3)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 33,00	1	2,2	2,2	2,2
37,89	1	2,2	2,2	4,3
44,00	1	2,2	2,2	6,5
46,00	1	2,2	2,2	8,7
60,21	1	2,2	2,2	10,9
67,37	1	2,2	2,2	13,0
71,00	1	2,2	2,2	15,2
74,95	1	2,2	2,2	17,4
85,00	1	2,2	2,2	19,6
90,00	1	2,2	2,2	21,7
96,00	1	2,2	2,2	23,9
98,00	2	4,3	4,3	28,3
103,16	1	2,2	2,2	30,4
108,00	1	2,2	2,2	32,6
121,00	1	2,2	2,2	34,8
126,00	1	2,2	2,2	37,0
130,53	1	2,2	2,2	39,1
133,00	2	4,3	4,3	43,5
134,00	2	4,3	4,3	47,8
141,00	1	2,2	2,2	50,0
143,00	1	2,2	2,2	52,2
144,00	1	2,2	2,2	54,3
146,00	1	2,2	2,2	56,5
156,00	1	2,2	2,2	58,7
162,00	1	2,2	2,2	60,9
164,00	1	2,2	2,2	63,0
166,00	1	2,2	2,2	65,2
169,68	1	2,2	2,2	67,4
175,00	1	2,2	2,2	69,6

179,00	1	2,2	2,2	71,7
189,00	1	2,2	2,2	73,9
189,60	1	2,2	2,2	76,1
191,60	1	2,2	2,2	78,3
194,00	1	2,2	2,2	80,4
195,79	1	2,2	2,2	82,6
196,00	1	2,2	2,2	84,8
197,10	1	2,2	2,2	87,0
198,00	1	2,2	2,2	89,1
215,00	1	2,2	2,2	91,3
219,00	1	2,2	2,2	93,5
222,00	1	2,2	2,2	95,7
234,00	1	2,2	2,2	97,8
258,00	1	2,2	2,2	100,0
Total	46	100,0	100,0	

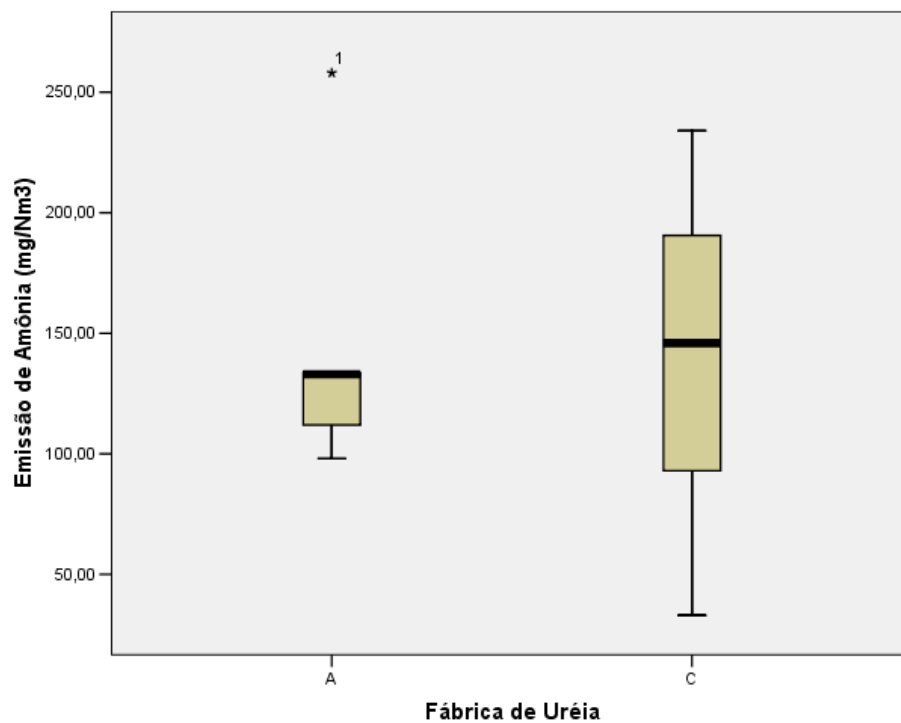
Explore

Fábrica de Ureia

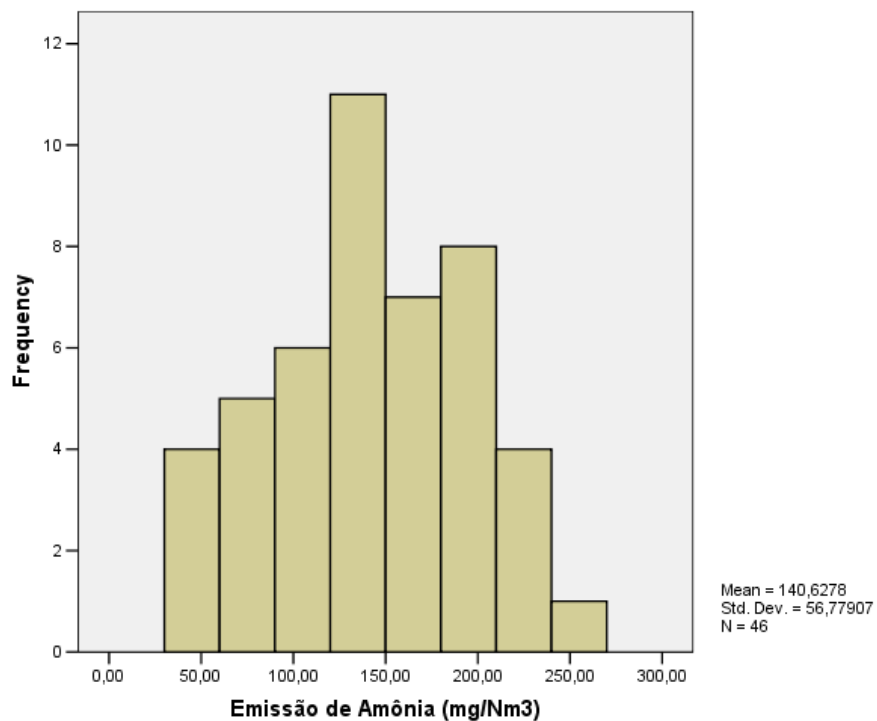
Case Processing Summary

		Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
Emissão de Amônia (mg/Nm ³)	A	7	100,0%	0	,0%	7	100,0%
	C	39	100,0%	0	,0%	39	100,0%

Emissão de Amônia (mg/Nm³)



Graph



Descriptives - Emissão de amônia da empresa B

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
Emissão de Amônia (mg/Nm3)	30	180,42	388,06	275,9927	63,20444
Valid N (listwise)	30				

Frequencies

Statistics

Emissão de Amônia (mg/Nm3)

N	Valid	30
	Missing	0

Emissão de Amônia (mg/Nm3)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 180,42	1	3,3	3,3	3,3
196,05	1	3,3	3,3	6,7
198,21	1	3,3	3,3	10,0

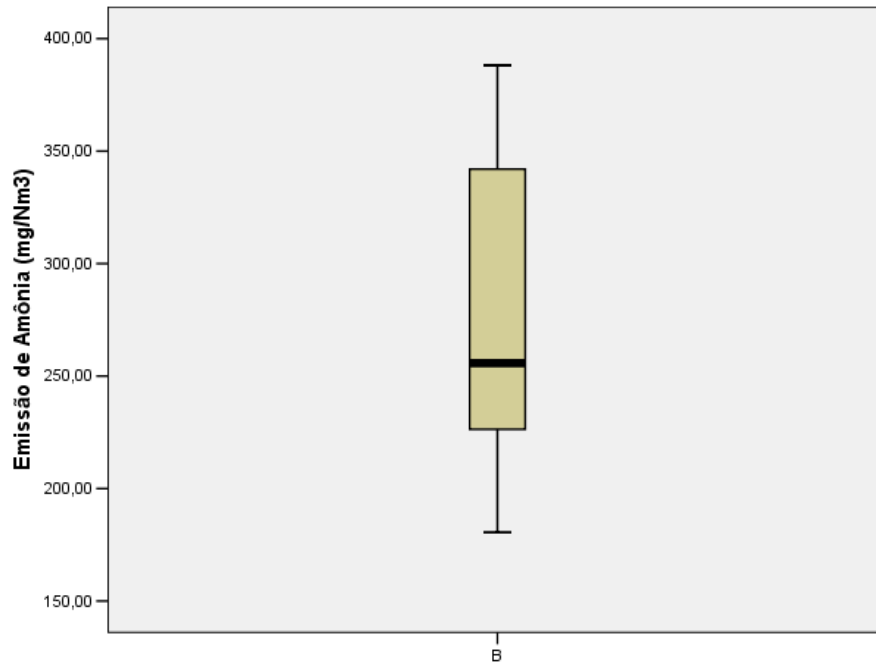
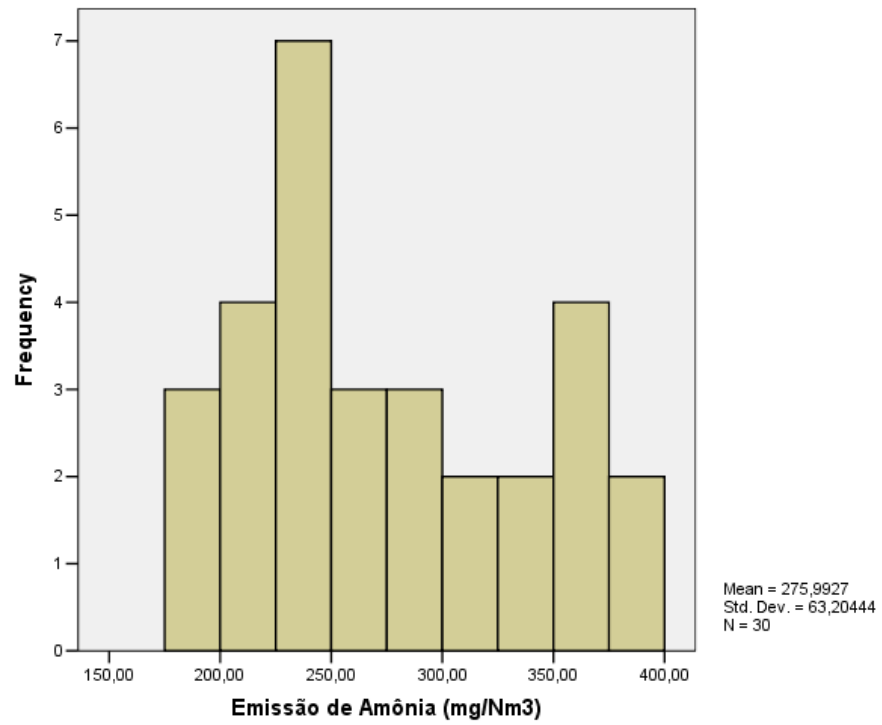
209,34	1	3,3	3,3	13,3
210,36	1	3,3	3,3	16,7
214,13	1	3,3	3,3	20,0
224,81	1	3,3	3,3	23,3
226,35	1	3,3	3,3	26,7
227,63	1	3,3	3,3	30,0
234,53	1	3,3	3,3	33,3
235,90	1	3,3	3,3	36,7
245,15	1	3,3	3,3	40,0
246,10	1	3,3	3,3	43,3
248,81	1	3,3	3,3	46,7
253,34	1	3,3	3,3	50,0
258,33	1	3,3	3,3	53,3
259,61	1	3,3	3,3	56,7
287,70	1	3,3	3,3	60,0
290,15	1	3,3	3,3	63,3
296,35	1	3,3	3,3	66,7
305,66	1	3,3	3,3	70,0
320,22	1	3,3	3,3	73,3
342,01	1	3,3	3,3	76,7
344,15	1	3,3	3,3	80,0
351,17	1	3,3	3,3	83,3
365,51	1	3,3	3,3	86,7
367,00	1	3,3	3,3	90,0
373,00	1	3,3	3,3	93,3
379,73	1	3,3	3,3	96,7
388,06	1	3,3	3,3	100,0
Total	30	100,0	100,0	

Explore

Fábrica de Ureia

Case Processing Summary

	Fábrica de Uréia	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
Emissão de Amônia (mg/Nm3)	B	30	100,0%	0	,0%	30	100,0%

Emissão de Amônia (mg/Nm³)**Fábrica de Uréia**

ANEXO C – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA SO₂ – ÁCIDO SULFÚRICO CONVERSÃO DE SIMPLES ABSORÇÃO PARA DUPLA

Descriptives

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
SO2 (Kg/t H2SO4)	607	2,050	3,478	2,65990	,224337
Valid N (listwise)	607				

Frequencies

Statistics

SO2 (Kg/t H2SO4)

N	Valid	607
	Missing	0

SO2 (Kg/t H2SO4)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 2,050	1	,2	,2	,2
2,251	11	1,8	1,8	2,0
2,310	1	,2	,2	2,1
2,319	23	3,8	3,8	5,9
2,387	43	7,1	7,1	13,0
2,390	1	,2	,2	13,2
2,455	55	9,1	9,1	22,2
2,523	50	8,2	8,2	30,5
2,550	1	,2	,2	30,6
2,570	1	,2	,2	30,8
2,592	74	12,2	12,2	43,0
2,660	122	20,1	20,1	63,1
2,680	1	,2	,2	63,3
2,690	1	,2	,2	63,4
2,710	1	,2	,2	63,6
2,720	1	,2	,2	63,8
2,728	77	12,7	12,7	76,4
2,796	39	6,4	6,4	82,9
2,810	1	,2	,2	83,0
2,820	1	,2	,2	83,2
2,864	35	5,8	5,8	89,0
2,870	1	,2	,2	89,1
2,900	1	,2	,2	89,3
2,920	1	,2	,2	89,5
2,933	12	2,0	2,0	91,4
3,001	13	2,1	2,1	93,6
3,069	9	1,5	1,5	95,1
3,137	15	2,5	2,5	97,5
3,205	1	,2	,2	97,7

3,240	1	,2	,2	97,9
3,342	3	,5	,5	98,4
3,410	2	,3	,3	98,7
3,478	8	1,3	1,3	100,0
Total	607	100,0	100,0	

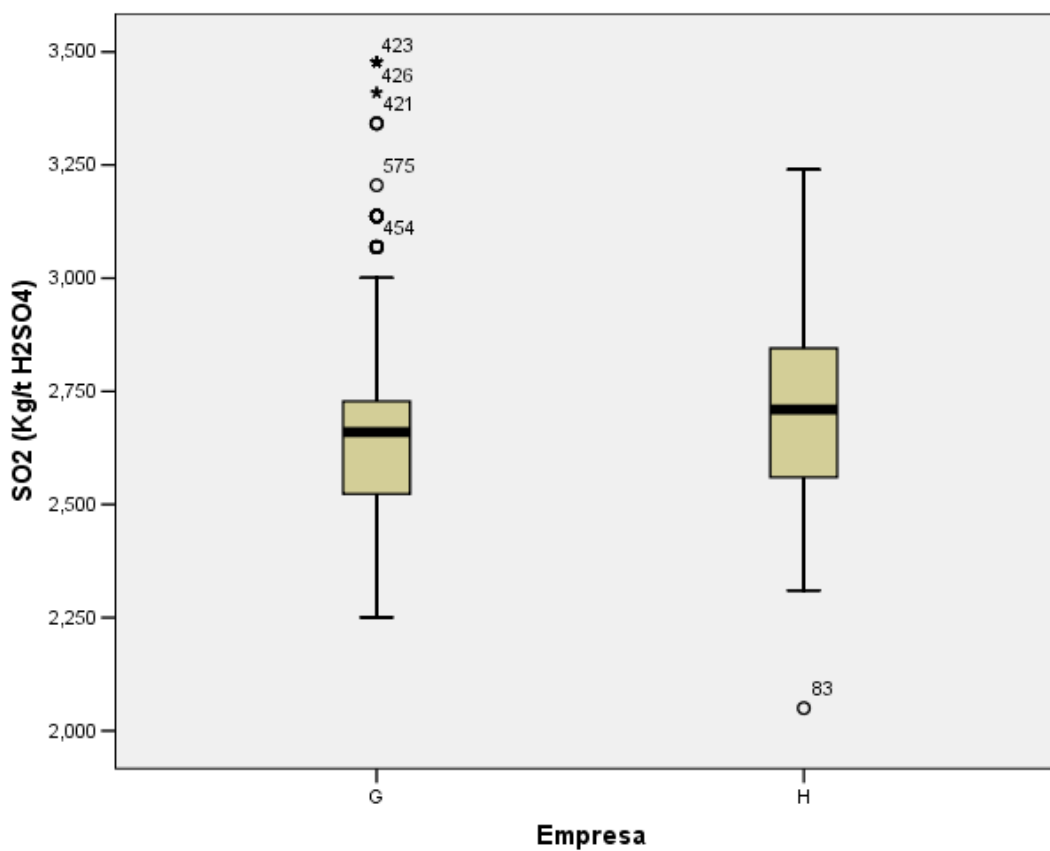
Explore

Empresa

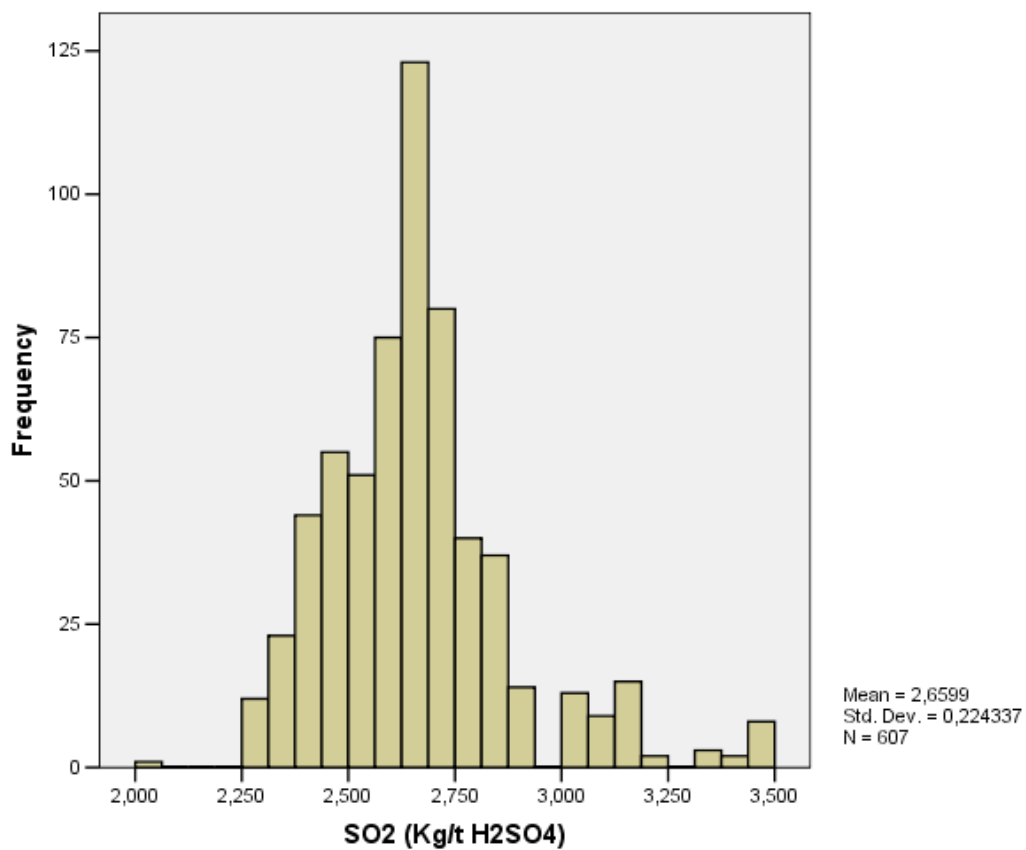
Case Processing Summary

Empresa		Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
SO2 (Kg/t H2SO4)	G	592	100,0%	0	,0%	592	100,0%
	H	15	100,0%	0	,0%	15	100,0%

SO2 (Kg/t H2SO4)



Graph



iptives - Valores entre 2,25 e 3

Descr

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
SO2 (Kg/t H2SO4)	554	2,251	2,933	2,61318	,158951
Valid N (listwise)	554				

Frequencies

Statistics

SO2 (Kg/t H2SO4)

N	Valid	554
	Missing	0

SO₂ (Kg/t H₂SO₄)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 2,251	11	2,0	2,0	2,0
2,310	1	,2	,2	2,2
2,319	23	4,2	4,2	6,3
2,387	43	7,8	7,8	14,1
2,390	1	,2	,2	14,3
2,455	55	9,9	9,9	24,2
2,523	50	9,0	9,0	33,2
2,550	1	,2	,2	33,4
2,570	1	,2	,2	33,6
2,592	74	13,4	13,4	46,9
2,660	122	22,0	22,0	69,0
2,680	1	,2	,2	69,1
2,690	1	,2	,2	69,3
2,710	1	,2	,2	69,5
2,720	1	,2	,2	69,7
2,728	77	13,9	13,9	83,6
2,796	39	7,0	7,0	90,6
2,810	1	,2	,2	90,8
2,820	1	,2	,2	91,0
2,864	35	6,3	6,3	97,3
2,870	1	,2	,2	97,5
2,900	1	,2	,2	97,7
2,920	1	,2	,2	97,8
2,933	12	2,2	2,2	100,0
Total	554	100,0	100,0	

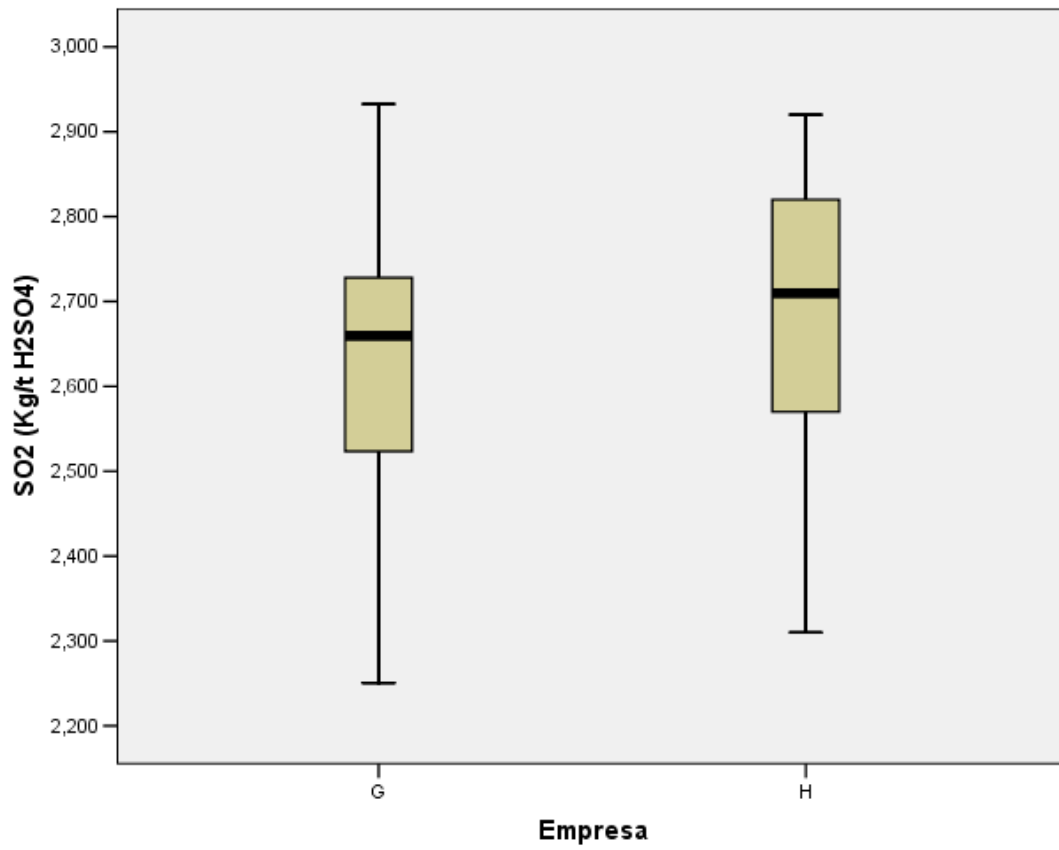
Explore

Empresa

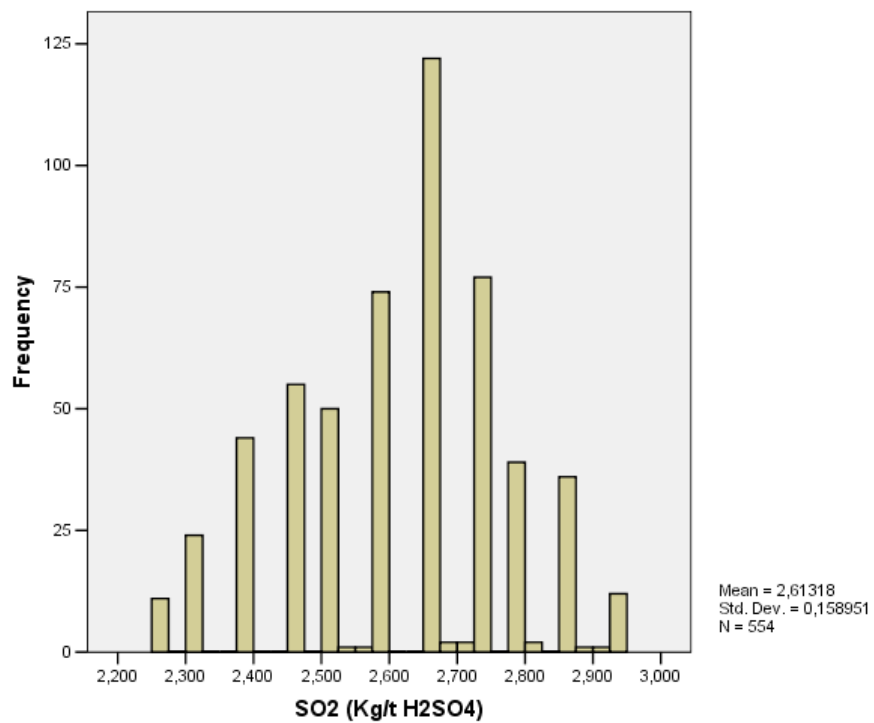
Case Processing Summary

	Empresa	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
SO ₂ (Kg/t H ₂ SO ₄)	G	541	100,0%	0	,0%	541	100,0%
	H	13	100,0%	0	,0%	13	100,0%

SO₂ (Kg/t H₂SO₄)



Graph



ANEXO D – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA NO_x – ÁCIDO NÍTRICO

Descriptives

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
NO _x (Kg/t)	186	,39	15,70	3,3529	1,78817
Valid N (listwise)	186				

Frequencies

Statistics

NO_x (Kg/t)

N	Valid	186
	Missing	0

NO_x (Kg/t)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid ,39	1	,5	,5	,5
,77	2	1,1	1,1	1,6
,82	1	,5	,5	2,2
,86	1	,5	,5	2,7
,88	1	,5	,5	3,2
,92	1	,5	,5	3,8
1,11	2	1,1	1,1	4,8
1,13	1	,5	,5	5,4
1,16	2	1,1	1,1	6,5
1,30	1	,5	,5	7,0
1,42	1	,5	,5	7,5
1,48	1	,5	,5	8,1
1,48	1	,5	,5	8,6
1,50	1	,5	,5	9,1
1,54	1	,5	,5	9,7
1,55	1	,5	,5	10,2
1,62	1	,5	,5	10,8
1,67	1	,5	,5	11,3
1,67	1	,5	,5	11,8
1,70	1	,5	,5	12,4
1,71	1	,5	,5	12,9
1,71	1	,5	,5	13,4
1,76	1	,5	,5	14,0
1,79	1	,5	,5	14,5
1,83	1	,5	,5	15,1
1,88	1	,5	,5	15,6
1,90	1	,5	,5	16,1
1,92	1	,5	,5	16,7
1,92	1	,5	,5	17,2
1,98	1	,5	,5	17,7
2,00	1	,5	,5	18,3

2,01	1	,5	,5	18,8
2,02	1	,5	,5	19,4
2,03	1	,5	,5	19,9
2,03	1	,5	,5	20,4
2,04	1	,5	,5	21,0
2,07	1	,5	,5	21,5
2,07	1	,5	,5	22,0
2,09	1	,5	,5	22,6
2,13	1	,5	,5	23,1
2,15	1	,5	,5	23,7
2,19	1	,5	,5	24,2
2,21	1	,5	,5	24,7
2,28	1	,5	,5	25,3
2,29	1	,5	,5	25,8
2,38	1	,5	,5	26,3
2,42	1	,5	,5	26,9
2,43	1	,5	,5	27,4
2,43	1	,5	,5	28,0
2,44	1	,5	,5	28,5
2,44	1	,5	,5	29,0
2,45	1	,5	,5	29,6
2,51	1	,5	,5	30,1
2,51	1	,5	,5	30,6
2,52	1	,5	,5	31,2
2,54	1	,5	,5	31,7
2,55	1	,5	,5	32,3
2,58	1	,5	,5	32,8
2,63	1	,5	,5	33,3
2,67	1	,5	,5	33,9
2,71	1	,5	,5	34,4
2,71	1	,5	,5	34,9
2,75	1	,5	,5	35,5
2,81	1	,5	,5	36,0
2,84	1	,5	,5	36,6
2,85	1	,5	,5	37,1
2,86	1	,5	,5	37,6
2,90	1	,5	,5	38,2
2,91	1	,5	,5	38,7
2,91	1	,5	,5	39,2
2,94	1	,5	,5	39,8
2,96	1	,5	,5	40,3
2,96	1	,5	,5	40,9
2,98	1	,5	,5	41,4
3,01	1	,5	,5	41,9
3,02	1	,5	,5	42,5
3,02	1	,5	,5	43,0
3,03	1	,5	,5	43,5
3,04	1	,5	,5	44,1
3,05	1	,5	,5	44,6
3,05	1	,5	,5	45,2
3,07	1	,5	,5	45,7
3,08	1	,5	,5	46,2

3,11	1	,5	,5	46,8
3,11	1	,5	,5	47,3
3,12	1	,5	,5	47,8
3,12	1	,5	,5	48,4
3,13	1	,5	,5	48,9
3,13	1	,5	,5	49,5
3,14	1	,5	,5	50,0
3,15	1	,5	,5	50,5
3,18	1	,5	,5	51,1
3,22	1	,5	,5	51,6
3,23	1	,5	,5	52,2
3,23	1	,5	,5	52,7
3,24	1	,5	,5	53,2
3,28	1	,5	,5	53,8
3,29	1	,5	,5	54,3
3,30	1	,5	,5	54,8
3,30	1	,5	,5	55,4
3,30	1	,5	,5	55,9
3,30	1	,5	,5	56,5
3,32	1	,5	,5	57,0
3,33	1	,5	,5	57,5
3,36	1	,5	,5	58,1
3,37	1	,5	,5	58,6
3,41	1	,5	,5	59,1
3,41	1	,5	,5	59,7
3,54	1	,5	,5	60,2
3,55	1	,5	,5	60,8
3,57	1	,5	,5	61,3
3,59	1	,5	,5	61,8
3,60	1	,5	,5	62,4
3,65	1	,5	,5	62,9
3,65	1	,5	,5	63,4
3,66	1	,5	,5	64,0
3,67	1	,5	,5	64,5
3,68	1	,5	,5	65,1
3,68	1	,5	,5	65,6
3,70	1	,5	,5	66,1
3,73	1	,5	,5	66,7
3,75	1	,5	,5	67,2
3,83	1	,5	,5	67,7
3,84	1	,5	,5	68,3
3,99	1	,5	,5	68,8
4,00	1	,5	,5	69,4
4,02	1	,5	,5	69,9
4,03	1	,5	,5	70,4
4,03	1	,5	,5	71,0
4,04	1	,5	,5	71,5
4,05	1	,5	,5	72,0
4,06	1	,5	,5	72,6
4,07	1	,5	,5	73,1
4,07	1	,5	,5	73,7
4,08	1	,5	,5	74,2

4,10	1	,5	,5	74,7
4,15	1	,5	,5	75,3
4,21	1	,5	,5	75,8
4,22	1	,5	,5	76,3
4,23	1	,5	,5	76,9
4,24	1	,5	,5	77,4
4,25	1	,5	,5	78,0
4,26	1	,5	,5	78,5
4,31	1	,5	,5	79,0
4,35	1	,5	,5	79,6
4,38	1	,5	,5	80,1
4,38	1	,5	,5	80,6
4,39	1	,5	,5	81,2
4,43	1	,5	,5	81,7
4,43	1	,5	,5	82,3
4,45	1	,5	,5	82,8
4,45	1	,5	,5	83,3
4,46	1	,5	,5	83,9
4,47	1	,5	,5	84,4
4,48	1	,5	,5	84,9
4,50	1	,5	,5	85,5
4,59	1	,5	,5	86,0
4,62	1	,5	,5	86,6
4,69	1	,5	,5	87,1
4,74	1	,5	,5	87,6
4,75	1	,5	,5	88,2
4,77	1	,5	,5	88,7
4,83	1	,5	,5	89,2
4,84	1	,5	,5	89,8
4,85	1	,5	,5	90,3
4,90	1	,5	,5	90,9
4,99	1	,5	,5	91,4
5,01	1	,5	,5	91,9
5,02	1	,5	,5	92,5
5,04	1	,5	,5	93,0
5,04	1	,5	,5	93,5
5,05	1	,5	,5	94,1
5,19	1	,5	,5	94,6
5,40	1	,5	,5	95,2
5,46	1	,5	,5	95,7
5,54	1	,5	,5	96,2
5,56	1	,5	,5	96,8
6,65	1	,5	,5	97,3
6,75	1	,5	,5	97,8
8,79	1	,5	,5	98,4
9,40	1	,5	,5	98,9
13,08	1	,5	,5	99,5
15,70	1	,5	,5	100,0
Total	186	100,0	100,0	

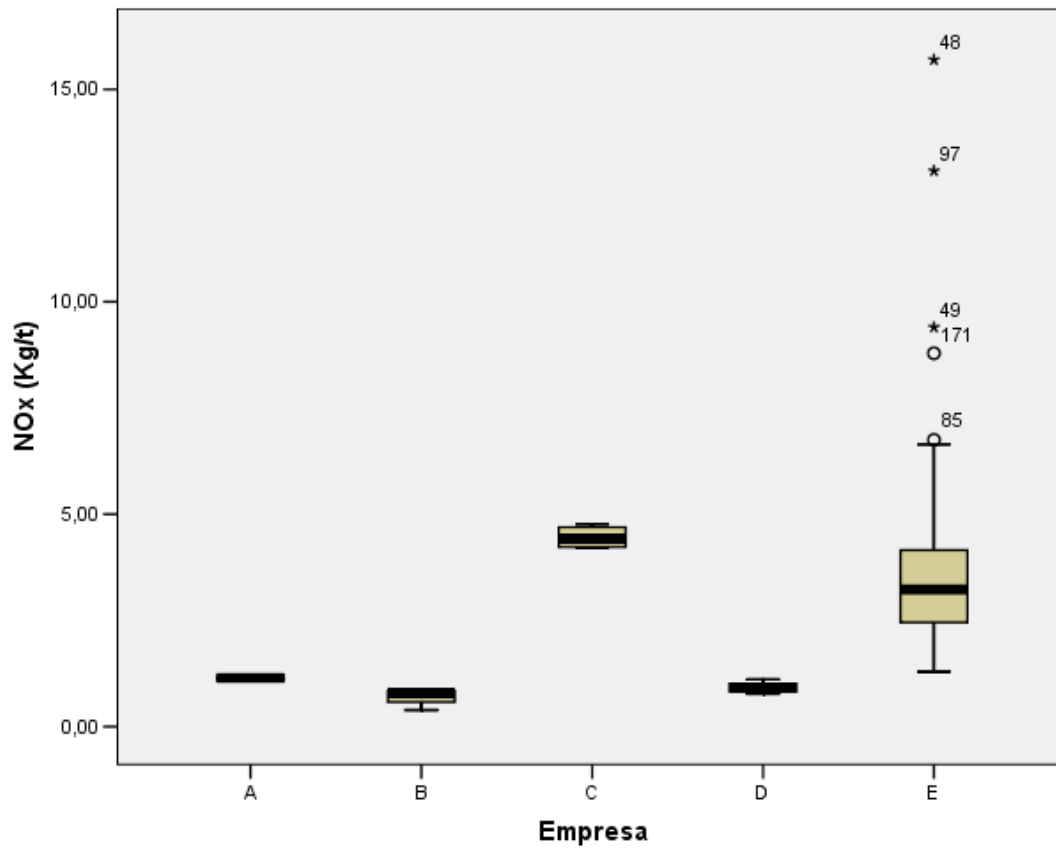
Explore

Empresa

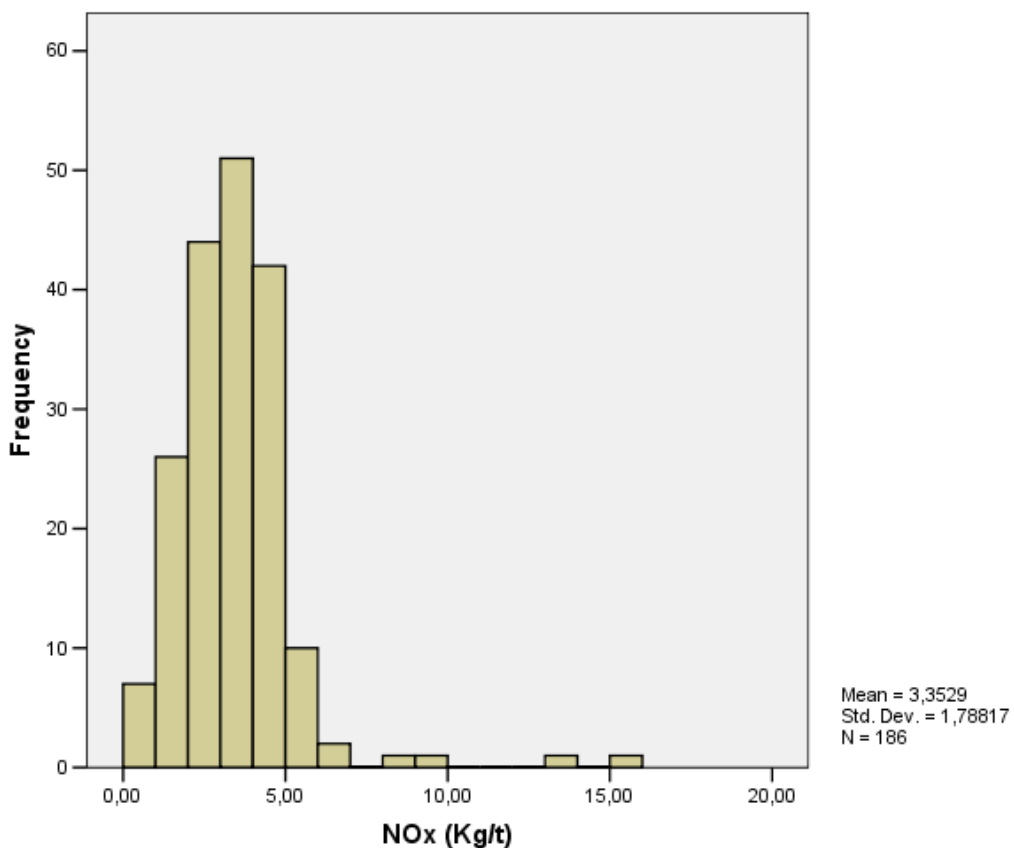
Case Processing Summary

	Empresa	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
NOx (Kg/t)	A	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	B	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	C	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	D	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	E	170	100,0%	0	,0%	170	100,0%

NOx (Kg/t)



Graph



iptives - Valores menores ou iguais a 10

Descr

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
NOx (Kg/t)	184	,39	9,40	3,2329	1,36659
Valid N (listwise)	184				

Frequencies

Statistics

NOx (Kg/t)

N	Valid	Missing
	184	0

NOx (Kg/t)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid ,39	1	,5	,5	,5
,77	2	1,1	1,1	1,6
,82	1	,5	,5	2,2
,86	1	,5	,5	2,7
,88	1	,5	,5	3,3
,92	1	,5	,5	3,8

1,11	2	1,1	1,1	4,9
1,13	1	,5	,5	5,4
1,16	2	1,1	1,1	6,5
1,30	1	,5	,5	7,1
1,42	1	,5	,5	7,6
1,48	1	,5	,5	8,2
1,48	1	,5	,5	8,7
1,50	1	,5	,5	9,2
1,54	1	,5	,5	9,8
1,55	1	,5	,5	10,3
1,62	1	,5	,5	10,9
1,67	1	,5	,5	11,4
1,67	1	,5	,5	12,0
1,70	1	,5	,5	12,5
1,71	1	,5	,5	13,0
1,71	1	,5	,5	13,6
1,76	1	,5	,5	14,1
1,79	1	,5	,5	14,7
1,83	1	,5	,5	15,2
1,88	1	,5	,5	15,8
1,90	1	,5	,5	16,3
1,92	1	,5	,5	16,8
1,92	1	,5	,5	17,4
1,98	1	,5	,5	17,9
2,00	1	,5	,5	18,5
2,01	1	,5	,5	19,0
2,02	1	,5	,5	19,6
2,03	1	,5	,5	20,1
2,03	1	,5	,5	20,7
2,04	1	,5	,5	21,2
2,07	1	,5	,5	21,7
2,07	1	,5	,5	22,3
2,09	1	,5	,5	22,8
2,13	1	,5	,5	23,4
2,15	1	,5	,5	23,9
2,19	1	,5	,5	24,5
2,21	1	,5	,5	25,0
2,28	1	,5	,5	25,5
2,29	1	,5	,5	26,1
2,38	1	,5	,5	26,6
2,42	1	,5	,5	27,2
2,43	1	,5	,5	27,7
2,43	1	,5	,5	28,3
2,44	1	,5	,5	28,8
2,44	1	,5	,5	29,3
2,45	1	,5	,5	29,9
2,51	1	,5	,5	30,4
2,51	1	,5	,5	31,0
2,52	1	,5	,5	31,5
2,54	1	,5	,5	32,1
2,55	1	,5	,5	32,6
2,58	1	,5	,5	33,2

2,63	1	,5	,5	33,7
2,67	1	,5	,5	34,2
2,71	1	,5	,5	34,8
2,71	1	,5	,5	35,3
2,75	1	,5	,5	35,9
2,81	1	,5	,5	36,4
2,84	1	,5	,5	37,0
2,85	1	,5	,5	37,5
2,86	1	,5	,5	38,0
2,90	1	,5	,5	38,6
2,91	1	,5	,5	39,1
2,91	1	,5	,5	39,7
2,94	1	,5	,5	40,2
2,96	1	,5	,5	40,8
2,96	1	,5	,5	41,3
2,98	1	,5	,5	41,8
3,01	1	,5	,5	42,4
3,02	1	,5	,5	42,9
3,02	1	,5	,5	43,5
3,03	1	,5	,5	44,0
3,04	1	,5	,5	44,6
3,05	1	,5	,5	45,1
3,05	1	,5	,5	45,7
3,07	1	,5	,5	46,2
3,08	1	,5	,5	46,7
3,11	1	,5	,5	47,3
3,11	1	,5	,5	47,8
3,12	1	,5	,5	48,4
3,12	1	,5	,5	48,9
3,13	1	,5	,5	49,5
3,13	1	,5	,5	50,0
3,14	1	,5	,5	50,5
3,15	1	,5	,5	51,1
3,18	1	,5	,5	51,6
3,22	1	,5	,5	52,2
3,23	1	,5	,5	52,7
3,23	1	,5	,5	53,3
3,24	1	,5	,5	53,8
3,28	1	,5	,5	54,3
3,29	1	,5	,5	54,9
3,30	1	,5	,5	55,4
3,30	1	,5	,5	56,0
3,30	1	,5	,5	56,5
3,30	1	,5	,5	57,1
3,32	1	,5	,5	57,6
3,33	1	,5	,5	58,2
3,36	1	,5	,5	58,7
3,37	1	,5	,5	59,2
3,41	1	,5	,5	59,8
3,41	1	,5	,5	60,3
3,54	1	,5	,5	60,9
3,55	1	,5	,5	61,4

3,57	1	,5	,5	62,0
3,59	1	,5	,5	62,5
3,60	1	,5	,5	63,0
3,65	1	,5	,5	63,6
3,65	1	,5	,5	64,1
3,66	1	,5	,5	64,7
3,67	1	,5	,5	65,2
3,68	1	,5	,5	65,8
3,68	1	,5	,5	66,3
3,70	1	,5	,5	66,8
3,73	1	,5	,5	67,4
3,75	1	,5	,5	67,9
3,83	1	,5	,5	68,5
3,84	1	,5	,5	69,0
3,99	1	,5	,5	69,6
4,00	1	,5	,5	70,1
4,02	1	,5	,5	70,7
4,03	1	,5	,5	71,2
4,03	1	,5	,5	71,7
4,04	1	,5	,5	72,3
4,05	1	,5	,5	72,8
4,06	1	,5	,5	73,4
4,07	1	,5	,5	73,9
4,07	1	,5	,5	74,5
4,08	1	,5	,5	75,0
4,10	1	,5	,5	75,5
4,15	1	,5	,5	76,1
4,21	1	,5	,5	76,6
4,22	1	,5	,5	77,2
4,23	1	,5	,5	77,7
4,24	1	,5	,5	78,3
4,25	1	,5	,5	78,8
4,26	1	,5	,5	79,3
4,31	1	,5	,5	79,9
4,35	1	,5	,5	80,4
4,38	1	,5	,5	81,0
4,38	1	,5	,5	81,5
4,39	1	,5	,5	82,1
4,43	1	,5	,5	82,6
4,43	1	,5	,5	83,2
4,45	1	,5	,5	83,7
4,45	1	,5	,5	84,2
4,46	1	,5	,5	84,8
4,47	1	,5	,5	85,3
4,48	1	,5	,5	85,9
4,50	1	,5	,5	86,4
4,59	1	,5	,5	87,0
4,62	1	,5	,5	87,5
4,69	1	,5	,5	88,0
4,74	1	,5	,5	88,6
4,75	1	,5	,5	89,1
4,77	1	,5	,5	89,7

4,83	1	,5	,5	90,2
4,84	1	,5	,5	90,8
4,85	1	,5	,5	91,3
4,90	1	,5	,5	91,8
4,99	1	,5	,5	92,4
5,01	1	,5	,5	92,9
5,02	1	,5	,5	93,5
5,04	1	,5	,5	94,0
5,04	1	,5	,5	94,6
5,05	1	,5	,5	95,1
5,19	1	,5	,5	95,7
5,40	1	,5	,5	96,2
5,46	1	,5	,5	96,7
5,54	1	,5	,5	97,3
5,56	1	,5	,5	97,8
6,65	1	,5	,5	98,4
6,75	1	,5	,5	98,9
8,79	1	,5	,5	99,5
9,40	1	,5	,5	100,0
Total	184	100,0	100,0	

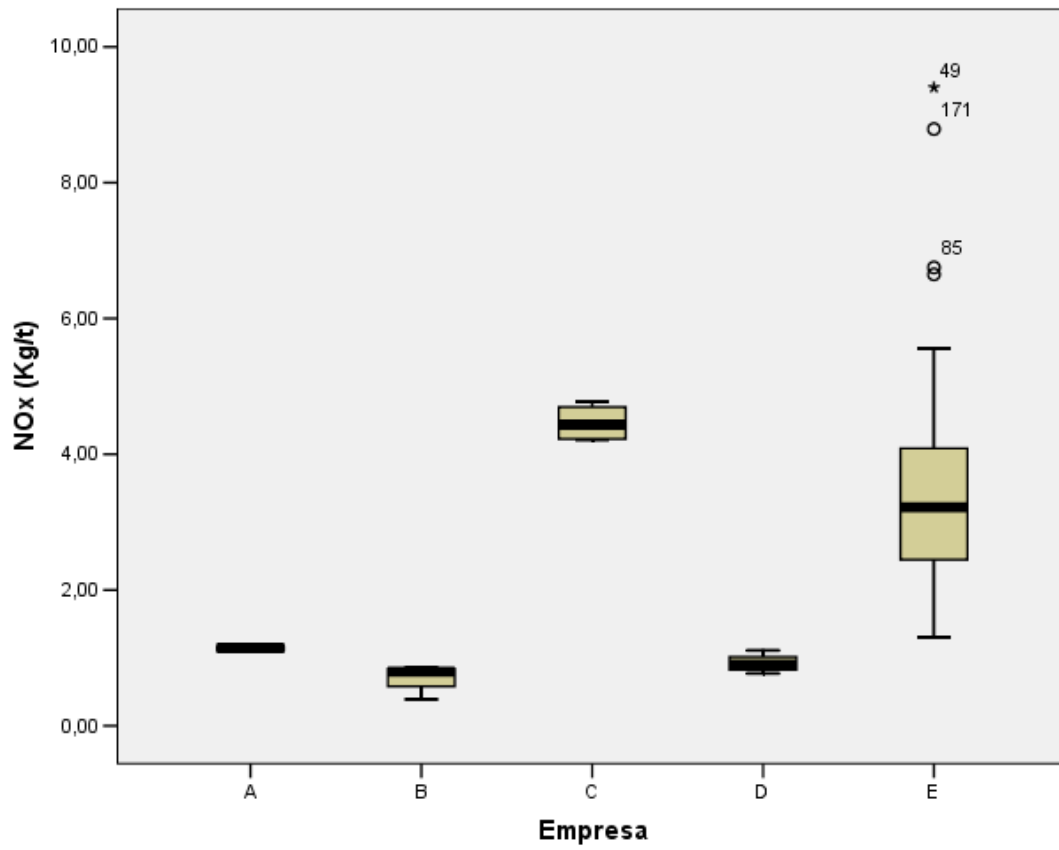
Explore

Empresa

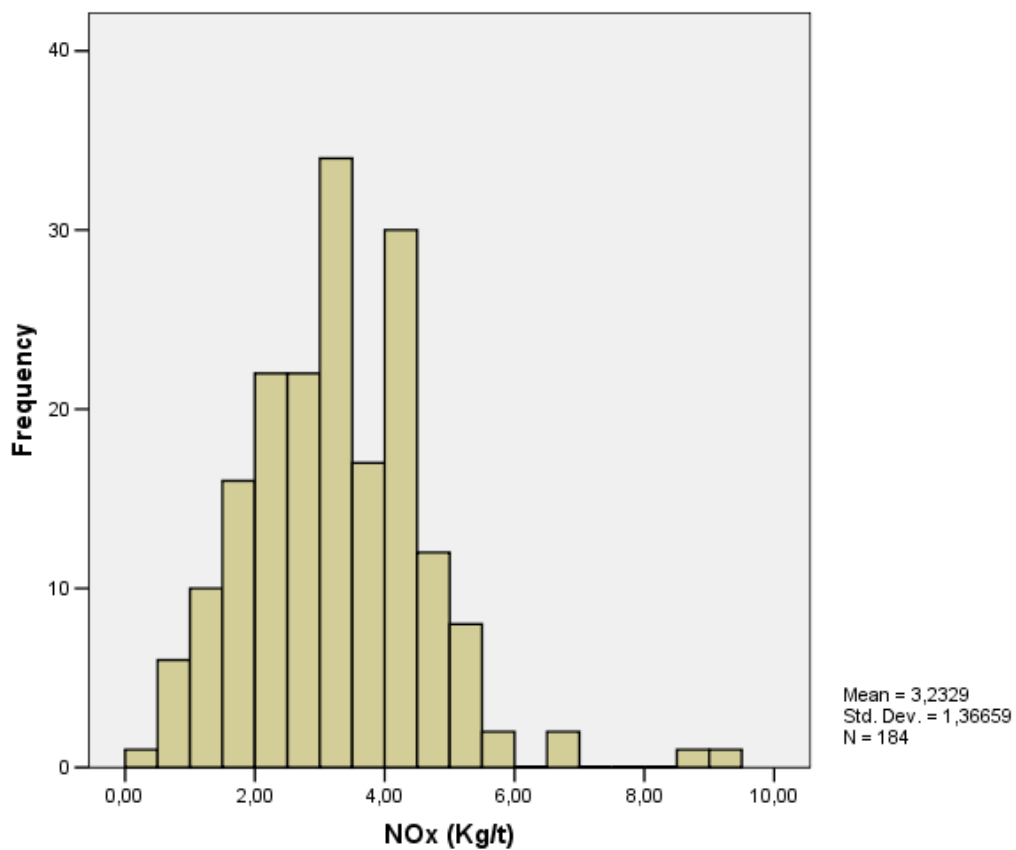
Case Processing Summary

	Empresa	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
NOx (Kg/t)	A	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	B	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	C	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	D	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	E	168	100,0%	0	,0%	168	100,0%

NOx (Kg/t)



Graph



Descriptives - Valores menores ou iguais a 6

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
NOx (Kg/t)	180	,39	5,56	3,1293	1,17433
Valid N (listwise)	180				

Frequencies

Statistics

NOx (Kg/t)

N	Valid	180
	Missing	0

NOx (Kg/t)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid	,39	,6	,6	,6
	,77	1,1	1,1	1,7
	,82	,6	,6	2,2
	,86	,6	,6	2,8
	,88	,6	,6	3,3
	,92	,6	,6	3,9

1,11	2	1,1	1,1	5,0
1,13	1	,6	,6	5,6
1,16	2	1,1	1,1	6,7
1,30	1	,6	,6	7,2
1,42	1	,6	,6	7,8
1,48	1	,6	,6	8,3
1,48	1	,6	,6	8,9
1,50	1	,6	,6	9,4
1,54	1	,6	,6	10,0
1,55	1	,6	,6	10,6
1,62	1	,6	,6	11,1
1,67	1	,6	,6	11,7
1,67	1	,6	,6	12,2
1,70	1	,6	,6	12,8
1,71	1	,6	,6	13,3
1,71	1	,6	,6	13,9
1,76	1	,6	,6	14,4
1,79	1	,6	,6	15,0
1,83	1	,6	,6	15,6
1,88	1	,6	,6	16,1
1,90	1	,6	,6	16,7
1,92	1	,6	,6	17,2
1,92	1	,6	,6	17,8
1,98	1	,6	,6	18,3
2,00	1	,6	,6	18,9
2,01	1	,6	,6	19,4
2,02	1	,6	,6	20,0
2,03	1	,6	,6	20,6
2,03	1	,6	,6	21,1
2,04	1	,6	,6	21,7
2,07	1	,6	,6	22,2
2,07	1	,6	,6	22,8
2,09	1	,6	,6	23,3
2,13	1	,6	,6	23,9
2,15	1	,6	,6	24,4
2,19	1	,6	,6	25,0
2,21	1	,6	,6	25,6
2,28	1	,6	,6	26,1
2,29	1	,6	,6	26,7
2,38	1	,6	,6	27,2
2,42	1	,6	,6	27,8
2,43	1	,6	,6	28,3
2,43	1	,6	,6	28,9
2,44	1	,6	,6	29,4
2,44	1	,6	,6	30,0
2,45	1	,6	,6	30,6
2,51	1	,6	,6	31,1
2,51	1	,6	,6	31,7
2,52	1	,6	,6	32,2
2,54	1	,6	,6	32,8
2,55	1	,6	,6	33,3
2,58	1	,6	,6	33,9

2,63	1	,6	,6	34,4
2,67	1	,6	,6	35,0
2,71	1	,6	,6	35,6
2,71	1	,6	,6	36,1
2,75	1	,6	,6	36,7
2,81	1	,6	,6	37,2
2,84	1	,6	,6	37,8
2,85	1	,6	,6	38,3
2,86	1	,6	,6	38,9
2,90	1	,6	,6	39,4
2,91	1	,6	,6	40,0
2,91	1	,6	,6	40,6
2,94	1	,6	,6	41,1
2,96	1	,6	,6	41,7
2,96	1	,6	,6	42,2
2,98	1	,6	,6	42,8
3,01	1	,6	,6	43,3
3,02	1	,6	,6	43,9
3,02	1	,6	,6	44,4
3,03	1	,6	,6	45,0
3,04	1	,6	,6	45,6
3,05	1	,6	,6	46,1
3,05	1	,6	,6	46,7
3,07	1	,6	,6	47,2
3,08	1	,6	,6	47,8
3,11	1	,6	,6	48,3
3,11	1	,6	,6	48,9
3,12	1	,6	,6	49,4
3,12	1	,6	,6	50,0
3,13	1	,6	,6	50,6
3,13	1	,6	,6	51,1
3,14	1	,6	,6	51,7
3,15	1	,6	,6	52,2
3,18	1	,6	,6	52,8
3,22	1	,6	,6	53,3
3,23	1	,6	,6	53,9
3,23	1	,6	,6	54,4
3,24	1	,6	,6	55,0
3,28	1	,6	,6	55,6
3,29	1	,6	,6	56,1
3,30	1	,6	,6	56,7
3,30	1	,6	,6	57,2
3,30	1	,6	,6	57,8
3,30	1	,6	,6	58,3
3,32	1	,6	,6	58,9
3,33	1	,6	,6	59,4
3,36	1	,6	,6	60,0
3,37	1	,6	,6	60,6
3,41	1	,6	,6	61,1
3,41	1	,6	,6	61,7
3,54	1	,6	,6	62,2
3,55	1	,6	,6	62,8

3,57	1	,6	,6	63,3
3,59	1	,6	,6	63,9
3,60	1	,6	,6	64,4
3,65	1	,6	,6	65,0
3,65	1	,6	,6	65,6
3,66	1	,6	,6	66,1
3,67	1	,6	,6	66,7
3,68	1	,6	,6	67,2
3,68	1	,6	,6	67,8
3,70	1	,6	,6	68,3
3,73	1	,6	,6	68,9
3,75	1	,6	,6	69,4
3,83	1	,6	,6	70,0
3,84	1	,6	,6	70,6
3,99	1	,6	,6	71,1
4,00	1	,6	,6	71,7
4,02	1	,6	,6	72,2
4,03	1	,6	,6	72,8
4,03	1	,6	,6	73,3
4,04	1	,6	,6	73,9
4,05	1	,6	,6	74,4
4,06	1	,6	,6	75,0
4,07	1	,6	,6	75,6
4,07	1	,6	,6	76,1
4,08	1	,6	,6	76,7
4,10	1	,6	,6	77,2
4,15	1	,6	,6	77,8
4,21	1	,6	,6	78,3
4,22	1	,6	,6	78,9
4,23	1	,6	,6	79,4
4,24	1	,6	,6	80,0
4,25	1	,6	,6	80,6
4,26	1	,6	,6	81,1
4,31	1	,6	,6	81,7
4,35	1	,6	,6	82,2
4,38	1	,6	,6	82,8
4,38	1	,6	,6	83,3
4,39	1	,6	,6	83,9
4,43	1	,6	,6	84,4
4,43	1	,6	,6	85,0
4,45	1	,6	,6	85,6
4,45	1	,6	,6	86,1
4,46	1	,6	,6	86,7
4,47	1	,6	,6	87,2
4,48	1	,6	,6	87,8
4,50	1	,6	,6	88,3
4,59	1	,6	,6	88,9
4,62	1	,6	,6	89,4
4,69	1	,6	,6	90,0
4,74	1	,6	,6	90,6
4,75	1	,6	,6	91,1
4,77	1	,6	,6	91,7

4,83	1	,6	,6	92,2
4,84	1	,6	,6	92,8
4,85	1	,6	,6	93,3
4,90	1	,6	,6	93,9
4,99	1	,6	,6	94,4
5,01	1	,6	,6	95,0
5,02	1	,6	,6	95,6
5,04	1	,6	,6	96,1
5,04	1	,6	,6	96,7
5,05	1	,6	,6	97,2
5,19	1	,6	,6	97,8
5,40	1	,6	,6	98,3
5,46	1	,6	,6	98,9
5,54	1	,6	,6	99,4
5,56	1	,6	,6	100,0
Total	180	100,0	100,0	

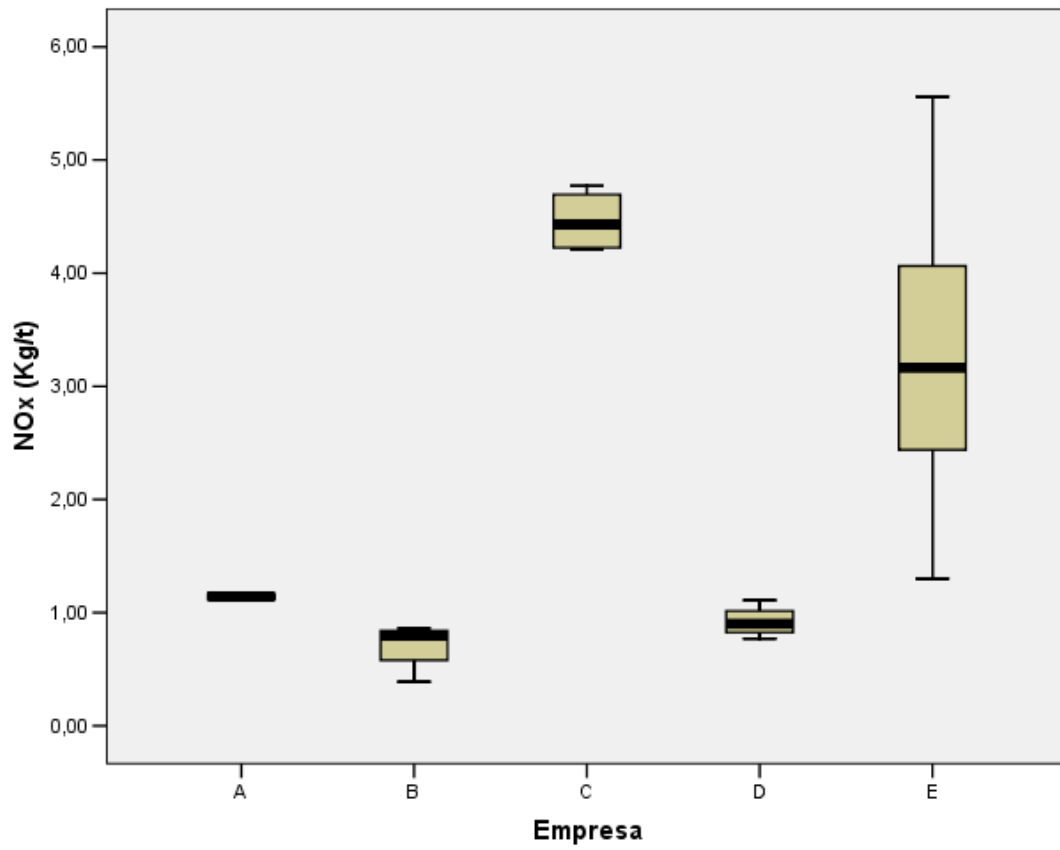
Explore

Empresa

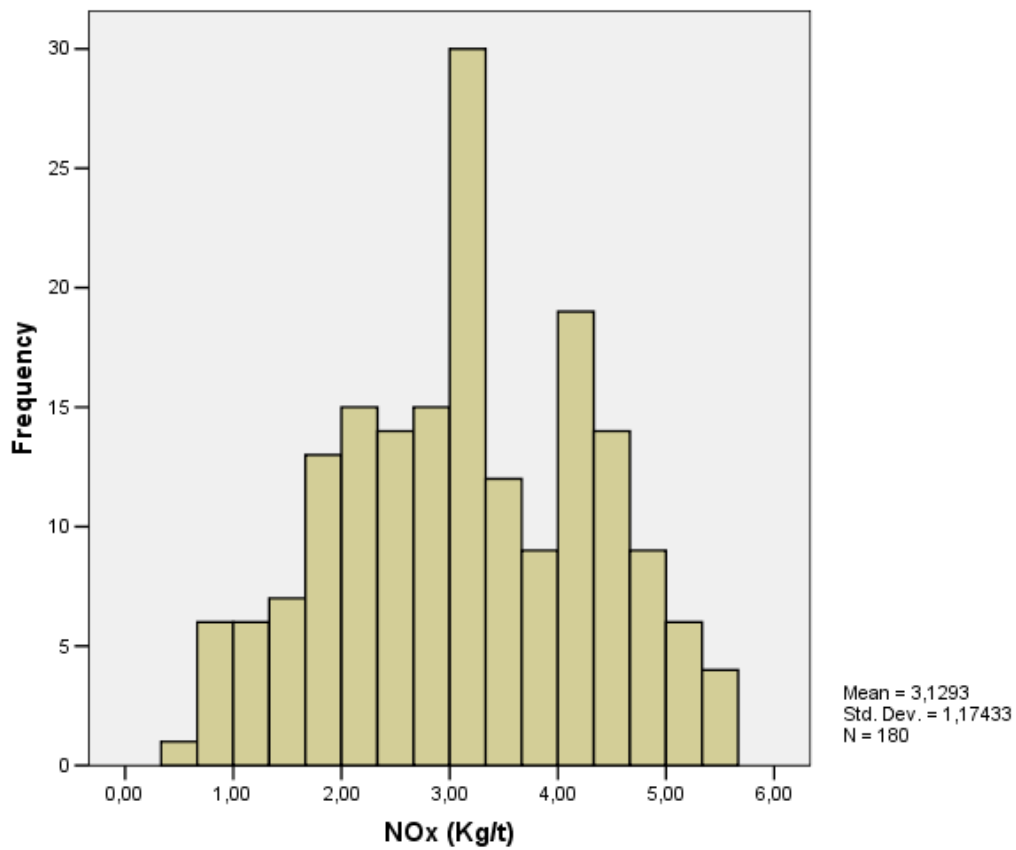
Case Processing Summary

	Empresa	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
NOx (Kg/t)	A	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	B	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	C	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	D	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	E	164	100,0%	0	,0%	164	100,0%

NOx (Kg/t)



Graph



Descriptives

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
NOx (Kg/t)	168	1,30	5,56	3,2868	1,04884
Valid N (listwise)	168				

Frequencies

Statistics

NOx (Kg/t)

N	Valid	Missing
	168	0

NOx (Kg/t)

	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent
Valid 1,30	1	,6	,6	,6
1,42	1	,6	,6	1,2
1,48	1	,6	,6	1,8
1,48	1	,6	,6	2,4
1,50	1	,6	,6	3,0
1,54	1	,6	,6	3,6

1,55	1	,6	,6	4,2
1,62	1	,6	,6	4,8
1,67	1	,6	,6	5,4
1,67	1	,6	,6	6,0
1,70	1	,6	,6	6,5
1,71	1	,6	,6	7,1
1,71	1	,6	,6	7,7
1,76	1	,6	,6	8,3
1,79	1	,6	,6	8,9
1,83	1	,6	,6	9,5
1,88	1	,6	,6	10,1
1,90	1	,6	,6	10,7
1,92	1	,6	,6	11,3
1,92	1	,6	,6	11,9
1,98	1	,6	,6	12,5
2,00	1	,6	,6	13,1
2,01	1	,6	,6	13,7
2,02	1	,6	,6	14,3
2,03	1	,6	,6	14,9
2,03	1	,6	,6	15,5
2,04	1	,6	,6	16,1
2,07	1	,6	,6	16,7
2,07	1	,6	,6	17,3
2,09	1	,6	,6	17,9
2,13	1	,6	,6	18,5
2,15	1	,6	,6	19,0
2,19	1	,6	,6	19,6
2,21	1	,6	,6	20,2
2,28	1	,6	,6	20,8
2,29	1	,6	,6	21,4
2,38	1	,6	,6	22,0
2,42	1	,6	,6	22,6
2,43	1	,6	,6	23,2
2,43	1	,6	,6	23,8
2,44	1	,6	,6	24,4
2,44	1	,6	,6	25,0
2,45	1	,6	,6	25,6
2,51	1	,6	,6	26,2
2,51	1	,6	,6	26,8
2,52	1	,6	,6	27,4
2,54	1	,6	,6	28,0
2,55	1	,6	,6	28,6
2,58	1	,6	,6	29,2
2,63	1	,6	,6	29,8
2,67	1	,6	,6	30,4
2,71	1	,6	,6	31,0
2,71	1	,6	,6	31,5
2,75	1	,6	,6	32,1
2,81	1	,6	,6	32,7
2,84	1	,6	,6	33,3
2,85	1	,6	,6	33,9
2,86	1	,6	,6	34,5

2,90	1	,6	,6	35,1
2,91	1	,6	,6	35,7
2,91	1	,6	,6	36,3
2,94	1	,6	,6	36,9
2,96	1	,6	,6	37,5
2,96	1	,6	,6	38,1
2,98	1	,6	,6	38,7
3,01	1	,6	,6	39,3
3,02	1	,6	,6	39,9
3,02	1	,6	,6	40,5
3,03	1	,6	,6	41,1
3,04	1	,6	,6	41,7
3,05	1	,6	,6	42,3
3,05	1	,6	,6	42,9
3,07	1	,6	,6	43,5
3,08	1	,6	,6	44,0
3,11	1	,6	,6	44,6
3,11	1	,6	,6	45,2
3,12	1	,6	,6	45,8
3,12	1	,6	,6	46,4
3,13	1	,6	,6	47,0
3,13	1	,6	,6	47,6
3,14	1	,6	,6	48,2
3,15	1	,6	,6	48,8
3,18	1	,6	,6	49,4
3,22	1	,6	,6	50,0
3,23	1	,6	,6	50,6
3,23	1	,6	,6	51,2
3,24	1	,6	,6	51,8
3,28	1	,6	,6	52,4
3,29	1	,6	,6	53,0
3,30	1	,6	,6	53,6
3,30	1	,6	,6	54,2
3,30	1	,6	,6	54,8
3,30	1	,6	,6	55,4
3,32	1	,6	,6	56,0
3,33	1	,6	,6	56,5
3,36	1	,6	,6	57,1
3,37	1	,6	,6	57,7
3,41	1	,6	,6	58,3
3,41	1	,6	,6	58,9
3,54	1	,6	,6	59,5
3,55	1	,6	,6	60,1
3,57	1	,6	,6	60,7
3,59	1	,6	,6	61,3
3,60	1	,6	,6	61,9
3,65	1	,6	,6	62,5
3,65	1	,6	,6	63,1
3,66	1	,6	,6	63,7
3,67	1	,6	,6	64,3
3,68	1	,6	,6	64,9
3,68	1	,6	,6	65,5

3,70	1	,6	,6	66,1
3,73	1	,6	,6	66,7
3,75	1	,6	,6	67,3
3,83	1	,6	,6	67,9
3,84	1	,6	,6	68,5
3,99	1	,6	,6	69,0
4,00	1	,6	,6	69,6
4,02	1	,6	,6	70,2
4,03	1	,6	,6	70,8
4,03	1	,6	,6	71,4
4,04	1	,6	,6	72,0
4,05	1	,6	,6	72,6
4,06	1	,6	,6	73,2
4,07	1	,6	,6	73,8
4,07	1	,6	,6	74,4
4,08	1	,6	,6	75,0
4,10	1	,6	,6	75,6
4,15	1	,6	,6	76,2
4,21	1	,6	,6	76,8
4,22	1	,6	,6	77,4
4,23	1	,6	,6	78,0
4,24	1	,6	,6	78,6
4,25	1	,6	,6	79,2
4,26	1	,6	,6	79,8
4,31	1	,6	,6	80,4
4,35	1	,6	,6	81,0
4,38	1	,6	,6	81,5
4,38	1	,6	,6	82,1
4,39	1	,6	,6	82,7
4,43	1	,6	,6	83,3
4,43	1	,6	,6	83,9
4,45	1	,6	,6	84,5
4,45	1	,6	,6	85,1
4,46	1	,6	,6	85,7
4,47	1	,6	,6	86,3
4,48	1	,6	,6	86,9
4,50	1	,6	,6	87,5
4,59	1	,6	,6	88,1
4,62	1	,6	,6	88,7
4,69	1	,6	,6	89,3
4,74	1	,6	,6	89,9
4,75	1	,6	,6	90,5
4,77	1	,6	,6	91,1
4,83	1	,6	,6	91,7
4,84	1	,6	,6	92,3
4,85	1	,6	,6	92,9
4,90	1	,6	,6	93,5
4,99	1	,6	,6	94,0
5,01	1	,6	,6	94,6
5,02	1	,6	,6	95,2
5,04	1	,6	,6	95,8
5,04	1	,6	,6	96,4

5,05	1	,6	,6	97,0
5,19	1	,6	,6	97,6
5,40	1	,6	,6	98,2
5,46	1	,6	,6	98,8
5,54	1	,6	,6	99,4
5,56	1	,6	,6	100,0
Total	168	100,0	100,0	

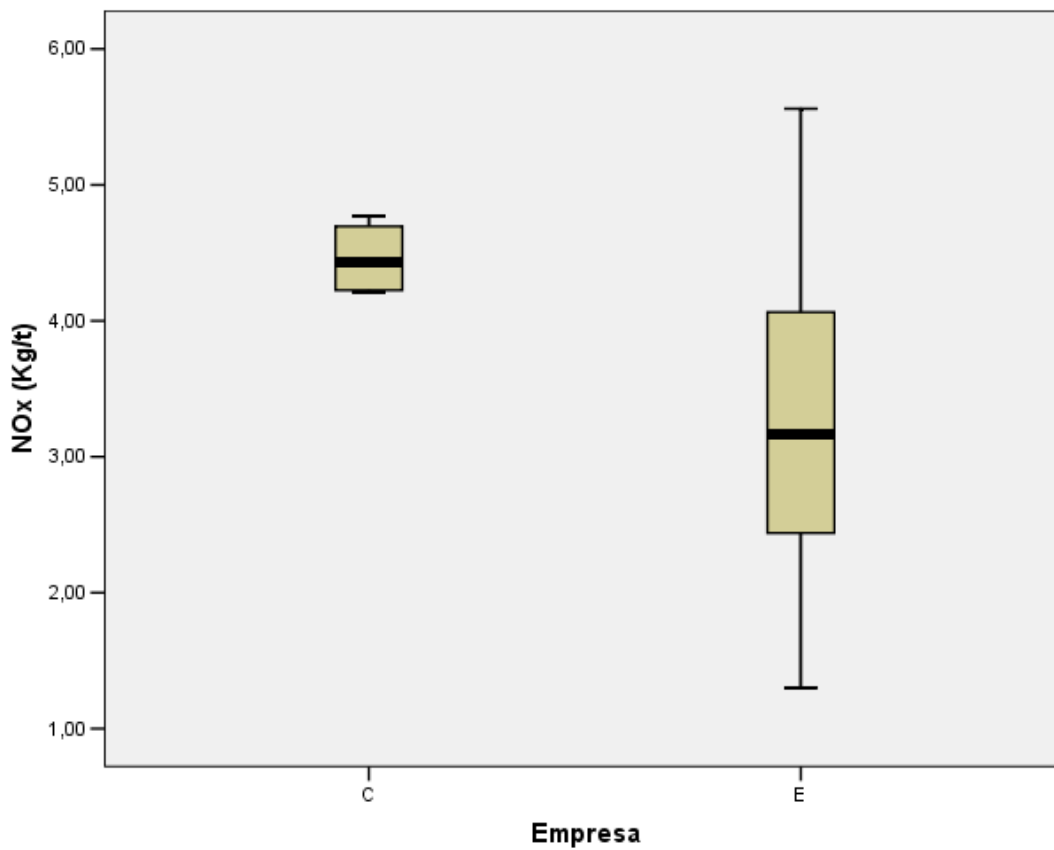
Explore

Empresa

Case Processing Summary

		Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
NOx (Kg/t)	C	4	100,0%	0	,0%	4	100,0%
	E	164	100,0%	0	,0%	164	100,0%

NOx (Kg/t)



Graph

