

Maria do Rosário Coelho de Brito e Maia do Amaral Fernandes

**EFEITO DE FONTES FIXAS E COMBUSTÍVEIS NA
POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA: APLICAÇÃO DA ANÁLISE
MULTIVARIADA ÀS CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES
GASOSOS**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de
especialização em Controle de Qualidade e Ambiente**

Orientador

Professor Doutor Sebastião J. Formosinho Sanches Simões

Coorientador

Professor Doutor Artur José Monteiro Valente

setembro 2012

Universidade de Coimbra

Ao José,

porto de abrigo neste meu mar tão agitado.

Agradecimentos

Esta dissertação de Mestrado em Química – Controlo da Qualidade e Ambiente – do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra é o culminar de um período de aprendizagem, científica e pessoal, que só foi possível com o apoio incondicional e dedicação de muitos.

Assim, começo por agradecer ao Senhor Professor Doutor Sebastião J. Formosinho Sanches Simões pela confiança demonstrada ao aceitar este desafio. Permitiu-me regressar “à escola”, revisitando as memórias de todos os seus ensinamentos pessoais e científicos.

Agradeço, com especial apreço, ao Senhor Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, pela disponibilidade, paciência, sugestões e valiosos comentários que, por mínimos que pudessem parecer, foram de grande contributo para o meu crescimento técnico, científico e pessoal.

Agradeço ao Senhor Professor Doutor Alberto António Caria Canelas Pais, pela disponibilização das ferramentas de processamento e *know-how*, sem as quais este trabalho não poderia ter sido finalizado, e, principalmente pelas horas cativantes, chamadas de “aulas”, que me fizeram repensar o sentido da Álgebra Matemática.

Aos mais próximos:

um Enorme Obrigada à minha família, em especial ao meu irmão Tógé, e à minha mana emprestada Graça, pela força, ânimo e apoio incondicional;

um Muito Obrigada às minhas amigas, Tânia e Isabel, por tudo e tudo;

um Imenso Obrigada a todos aqueles que não estando presentes, acreditam e me encorajam sempre a aceitar os desafios e “*continuar o caminho caminhando*”.

Abreviaturas

AEA - Agência Europeia do Ambiente.

APA- Agência Portuguesa do Ambiente.

BREFs - BAT Reference Document.

CAE: Código de Atividade Económica.

CCDR – Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional.

CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão.

CEN - Comité Europeu de Normalização.

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis, expressos em massa de carbono.

COVSNM - Compostos Orgânicos Voláteis não metânicos, expressos em massa de carbono.

DL – Decreto-Lei.

EN – European Normalization.

EPA - Environmental Protection Agency (US).

FID – Flame Ionization Detection.

GLP – Gás de Petróleo Liquefeito.

ICP – Inductive Conductive Plasma.

INERPA – Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas.

IPAC – Instituto Português de Acreditação.

IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control (PCIP – Poluição e Controlo Integrados de Poluição).

IPQ – Instituto Português de Qualidade.

ISO - International Organization for Standardization.

IV-NDIR - Infravermelho não dispersivo.

LMM - Limiar mássico máximo» o valor do caudal mássico de um dado poluente atmosférico acima do qual se torna obrigatória a monitorização em contínuo desse poluente.

LM_m - Limiar mássico mínimo» o valor do caudal mássico de um dado poluente atmosférico abaixo do qual não é obrigatório o cumprimento do respetivo valor limite de emissão.

ME – Métodos extrativos.

MNE – Métodos não extrativos.

MTD – Melhores Técnicas Disponíveis (no Inglês BAT – Best Available Techniques).

nm – Nanómetro.

PCA – Principal Components Analysis.

PCIP - Poluição e Controlo Integrados de Poluição.

PLS – Partial Least Squares.

PTE - Politereftalato de etila

ppm – partes por milhão.

PRTR – Pollutant Release and Transfer Register.

RSNC – Processo de redução seletiva não catalítica

RSC - Processo de redução seletiva catalítica

SI – Sistema Internacional de Unidades.

SNIAmb - Sistema Nacional de Informação de Ambiente.

OMS - Organização Mundial de Saúde.

MWt - Mega Watt

kWt - Kilo Watt

UE – União Europeia.

VLE – Valor Limite de Exposição.

Lista de símbolos

Apresenta-se nesta secção a simbologia utilizada ao longo do texto.

Sempre que possível foram utilizadas grandezas do SI. Nos casos em que considerámos relevante, e passível de existir qualquer tipo de ambiguidade, a identificação da simbologia é apresentada no corpo do texto.

A – Área da secção de escoamento (m^2)

c_i - Concentração do poluente i (mg/m^3)

c_{mi} - Concentração mássica do poluente i (kg/m^3)

d – Diâmetro da conduta de escoamento (m)

d_h – Diâmetro hidráulico

d_n – Diâmetro interno do bocal (mm)

H_{wc} – Humidade do fluxo gasoso (%)

I (%) - Taxa de isocinetismo (%)

m_i – Massa do poluente i (g)

m_p – Massa de partículas recolhidas no filtro (mg)

m_{ar} - Massa do resíduo seco de acetona de lavagem (mg)

m_{ab} - Massa do resíduo seco de acetona no branco (mg)

m_{wc} – Massa de água recolhida no sistema de borbulhadores (mg)

m_t – Massa total de partículas recolhidas descontando o branco da acetona (mg)

M_w – Peso molecular da água (g/mol)

MM - Massa molecular (g/mol)

Q_m – Caudal mássico (kg/h)

Q_{mi} – Caudal mássico do poluente i (kg/h)

Q_v – Caudal Volumétrico (m^3/h)

Q_{vs} – Caudal Volumétrico corrigido da humidade do efluente (m^3/h)

Q_{vPTN} – Caudal Volumétrico corrigido às condições PTN(m^3/h)

O_{2m} – Oxigénio medido no fluxo gasoso (%)

O_{2ref} - Oxigénio de referência (valor legislado) (%)

P_m – Pressão medida no fluxo gasoso (kPa)

P_{ref} – Pressão de referência (101,3 kPa)

P_{amb} – Pressão ambiente (kPa)

P_{ab} – Pressão absoluta (kPa)

t_a – tempo de amostragem (min)

T_m – Temperatura medida no fluxo gasoso (K)

T_{ref} – Temperatura de referência (273,15 K)

v_a – Velocidade de escoamento do fluxo gasoso (m/s)

V_a – Volume de gás amostrado no fluxo gasoso (m^3)

V_g – Volume de gás amostrado em condições padrão (Nm^3)

V_{ref} - Volume de uma mole de gás em condições PTN

ρ – densidade do gás seco (kg/m^3)

MM – Massa molecular do gás (g/mol)

X – Matriz original

n – Número de objetos

m – Número de variáveis

P – Componente principal

\bar{X} – Matriz de dados normalizados

x_{ij} – Observação j para o objeto i

C_{Cor} – Matriz de correlação

C_{Cov} - Matriz de Covariância

v - Número de graus de liberdade

v_{ef} - Número de graus de liberdade efetivos

$\rho [xy]$ – correlação entre as variáveis x e y

Índice

Abreviaturas.....	i
Lista de símbolos.....	iii
Índice.....	v
Índice de Figuras.....	vii
Resumo.....	xi
Abstract.....	xiii
1 Introdução.....	1
2 Enquadramento Legal.....	11
3 Tecnologias ambientais.....	23
4 Caracterização de emissões gasosas de fontes fixas.....	35
4.1 Enquadramento Normativo.....	36
4.2 Amostragem em campo.....	62
4.3 Apresentação de resultados e avaliação da conformidade legal.....	65
5 Tratamento da informação.....	69
5.1 Análise Multivariada – técnicas utilizadas.....	72
5.2 Análise de dados.....	78
5.2.1 Análise descritiva.....	78
5.2.2 Processamento de informação.....	80
6 Conclusões.....	117
Referências bibliográficas citadas.....	119
Bibliografia.....	129
Anexo I Exemplo de impresso modelo de recolha de informação para elaboração de plano de amostragem.....	a 1
Anexo II Formulário de cálculo em emissões gasosas.....	a 5
Anexo III Exemplo de cálculo de incertezas num ensaio de amostragem de poluentes em emissões de fontes fixas: poluente COVs.....	a 11
Anexo IV Base de Dados I– Dados originais recolhidos de caracterização de poluentes em emissões de fontes fixa associadas a instalações com combustão.....	a 23
Anexo V – Matriz de correlação e gráficos do PCA.....	a 37

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Evolução da emissão de poluentes, em toneladas, em Portugal para o triénio 2007 e 2010.....	4
Figura 1.2 -- Contributo percentual das emissões de Portugal no âmbito do registo PRTR as emissões globais da UE para os anos de 2007 e 2010	5
Figura 1.3 – Número de instalações abrangidas pelo autocontrolo de fontes de emissão, caracterizadas em regime pontual, em 2009.....	6
Figura 1.4 - Emissões de PM10, em 2009, por atividade.....	7
Figura 1.5- Emissões de SO2 em 2009 por atividade.....	8
Figura 1.6- - Emissões de NO2 em 2009 por atividade	8
Figura 1.7- - Emissões de COVSNM em 2009 por atividade a) contabilizando as fontes naturais; b) excluindo as fontes naturais	9
Figura 1.8- - Emissões de CO2 em 2009 por atividade	9
Figura 1.9- - Emissões Chumbo em 2009 por atividade	10
Figura 2.1- Organização da legislação europeia em matéria de qualidade do ar (adaptado de APA)	11
Figura 2.2 - Entrada em vigor faseada dos diplomas legais relativos ao quadro legal de poluição atmosférica por emissões de fontes fixas a) entrada em vigor faseada dos regimes legais de caráter geral b) entrada em vigor faseada das portarias que estabelecem os VLEs no quadro legal atual	18
Figura 3.1 - - Evolução das tecnologias ambientais.....	24
Figura 4.1 Metodologia para a amostragem e determinação de poluentes em emissões gasosas de fontes fixas (fonte: adaptado da norma CEN/TS 15675:2007 (E)).....	38
Figura 4.2- Tomas de amostragem (a) Esquema da localização da toma de amostragem (fonte: NP 2167:2007) (b) Tomas de amostragem desfasadas de 90°	40
Figura 4.3- Representação esquemática de um sistema analítico de amostragem, identificando os métodos não extrativos (MNE) e métodos extrativos (ME).....	45
Figura 4.4- a) Analisador pontual de gases; b) Esquema de amostragem por MNE com um analisador pontual de gases (fonte: Manual de Instrução do analisador marca TESTO, modelo 350 XL [54])	46
Figura 4.5– Esquema de funcionamento da célula eletroquímica de O2 [54]	49
Figura 4.6 Esquema de funcionamento da célula eletroquímica de CO [54]	50
Figura 4.7- Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sensor IV-NDIR para CO2 (fonte: Manual de Instrução do analisador TESTO 350 XL)	51
Figura 4.8– Esquema de um sistema de amostragem e medição de COVs por ionização de chama	52
Figura 4.9 – Fotografia dum equipamento FID portátil (marca Signal, modelo 3030)	53
Figura 4.10 Esquema de um sistema de amostragem e recolha de amostra	55

Figura 4.11 Representação esquemática da amostragem para metais pesados (incluindo Hg) (adaptado do método EPA 29:2000).....	56
Figura 4.12- Condições de isocinetismo na amostragem de material particulado (adaptado da norma ISO 9096:2003)	57
Figura 4.13 – Detalhe de um bocal de amostragem	58
Figura 4.14 Vista em contexto real de um sistema portátil de amostragem pontual de emissões gasosas.....	59
Figura 4.15 Esquema simplificado das atividades de amostragem de emissões de fontes fixas.	64
Figura 4.16 Avaliação da conformidade legal tendo em conta a incerteza do resultado de ensaio	66
Figura 5.1 - A redução da dimensionalidade na técnica PCA	73
Figura 5.2 – Exemplo de uma representação de objetos no sistema de eixos PC1 e PC2 (adaptado de [86])	76
Figura 5.3 – Representação esquemática do método PLS (a) previsão das resposta recorrendo aos fatores latentes,(b) extração dos X-scores e Y-scores.....	76
Figura 5.4 Representação esquemática do sistema em estudo do ponto de vista industrial.....	78
Figura 5.5 – Percentagem de incumprimento legal no que se refere às características geométricas das chaminé para a totalidade das fontes fixas em estudo.....	79
Figura 5.6 – Frequência de valores para cada tipo de instalação (a) e para cada tipo de combustível (b) na forma de gráficos circulares.	82
Figura 5.7 – Representação dos valores próprios em função do número de componentes principais	88
Figura 5.8 - Representação dos casos relativos ao tipo de fontes (a) e tipo de combustível (b) no novo sistema de eixos, PC1/PC2, após a aplicação do PCA sobre o conjunto de dados com 17 variáveis. As cores atribuídas estão relacionadas com os diferentes grupos considerados.	89
Figura 5.9 - Impacto das variáveis originais sobre as duas primeiras componentes. As variáveis encontram-se representadas por ordem decrescente de importância: (a) CO ₂ > O ₂ > Mas > CEGsec > CEGhum > NOX > Hum, (b) CEGhum > CEGsec > Vel > SO ₂ > NOX > PressA > Press.....	91
Figura 5.10 – Representação das variáveis originais no novo sistema de eixos (PC1 vs PC2). Identificadas em círculo azul as variáveis com maior impacto em PC1). Identificadas em círculo vermelho as variáveis com maior impacto em PC2	92
Figura 5.11 – Representação de um diagrama de combustão, apresentando os diferentes efeitos da razão combustível/ar.	94
Figura 5.12 – Representação das variáveis originais no novo sistema de eixos (PC1 vs PC2).	95
Figura 5.13 Identificação do conjunto GPL: dois grupos distintos.....	97
Figura 5.14 - Identificação do conjunto Naftas	98

Figura 5.15- Importância relativa das variáveis de maior contribuição no PC1 (a) e no PC2 (b), baseada no valor médio de cada variável, para os grupos considerados (Cald - caldeira, FF – forno de fundição, FB – forno betuminoso, FSI – forno s. industrial, FE – fornos de sector metalomecânico).	99
Figura 5.16- Importância relativa das variáveis de maior contribuição no PC1 (a) e no PC2 (b), baseada no valor médio de cada variável, para os grupos considerados (Coq - coque, Bio - biomassa, Naf - nafta, Fuel – fuel, Gas - gásóleo, GPL – gás propano liquefeito e GN – gás natural).	100
Figura 5.17. – Representação dos casos relativos ao tipo de instalação de combustão (a) e tipo de combustível (b) no sistema PC1/PC2. Identificação de dois elementos distintos. Considera-se o primeiro elemento o indicado a verde, e o segundo elemento indicado a vermelho.	102
Figura 5.18 Representação dos coeficientes do modelo b(i) em função do número de fatores latentes.	105
Figura 5.19 – Contribuição das variáveis mais relevantes no primeiro (a) e no segundo fator latente (b).	107
Figura 5.20 – Representação dos coeficientes do modelo b(i)em função do número de fatores latentes.....	110
Figura 5.21 – Contribuição das variáveis mais relevantes no primeiro (a) e no segundo fator latente (b).	112
Figura 5.22 – Representação dos coeficientes do modelo b (i)em função do número de fatores latentes.....	114
Figura 5.23 – Contribuição das variáveis mais relevantes no primeiro (a) e no segundo fator latente (b).	116

Resumo

Os efluentes gasosos provenientes de fontes fixas de combustão são, ainda hoje, um dos principais problemas associados à poluição atmosférica.

Este trabalho baseia-se na utilização de técnicas de análise multivariada, aplicadas a um conjunto significativo de parâmetros físico-químico recolhidos ao longo de 4 anos, tendo em vista descrever o comportamento de variáveis ambientais, procurando padrões, correlações e relações características do sistema em estudo. Pretende-se identificar relações entre os parâmetros ambientais medidos e a sua origem, no que se refere ao tipo de fonte fixa e combustível.

O cenário comum aos dados ambientais é a existência de um mesmo objeto caracterizado por um número elevado de variáveis em simultâneo. A análise multivariada, neste caso, a análise de componentes principais (PCA) e o método por mínimos quadrados parciais (PLS) aplicados complementarmente permite caracterizar estes sistemas, distinguindo eventuais grupos e relações entre eles.

A informação que constituiu a base de dados original foi obtida por um laboratório acreditado para os ensaios de amostragem e monitorização de poluentes em emissões de fontes fixas.

O trabalho desenvolvido procurou evidenciar, e comprovar, relações entre as variáveis que constituem o conjunto dos designados por parâmetros auxiliares neste tipo de ensaio, a citar temperatura ambiente, temperatura de exaustão, velocidade, caudais volumétricos, humidade e oxigénio, as concentrações de poluentes primários (partículas, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, dióxido de carbono e compostos orgânicos voláteis), e a tipologia de fonte e combustível.

Os resultados obtidos, se por um lado confirmam a complexidade na estrutura da informação ambiental, por outro permitem, também, identificar como é que as diferentes variáveis do sistema se comportam e se relacionam entre si.

Palavras-chave: *legislação emissões gasosas, caracterização pontual de fontes fixas, poluentes primários, análise de componentes principais, análise por mínimos quadrados parciais.*

Abstract

Air pollution has become one main environmental concern because of its known impact on human health. Even in 21 century, industrial stack emissions have an important contribution to atmospheric pollution.

This paper is an exploratory study, where multivariate analysis techniques are used to describe the behavior of environmental variables, looking for characteristic patterns, correlations and relations within the system under study. It is intended to identify relationships, and interactions between the measured environmental parameters and its unknown origin, considering the type of source and fuel.

The common scenario for environmental data is that each object is characterized by a high number of variables simultaneously. Multivariate analysis, in this case the use of both principal component analysis (PCA) and the partial least squares method (PLS) in complementarity allows the characterization of these systems, distinguishing groups and relations among them.

The original database was obtained from an accredited laboratory for sampling and monitorization of pollutants in stationary emissions.

The work sought to highlight and demonstrate relationships between the variables that constitute the so called set of auxiliary parameters in this type of test, such as ambient temperature, exhaust temperature, velocity, volumetric flow rates, humidity and oxygen, concentrations of primary pollutants (particles, carbon dioxide, carbon monoxide, sulfur oxides, carbon dioxide and volatile organic compounds) and the source typology and kind of fuel used.

In the results obtained, on the one hand confirm the structural complexity of environmental data, on the other hand allowed us to identify how system variables behave and interact.

Keywords: stack emissions legislation, characterization of stationary sources, primary pollutants, Principal Component Analysis, Partial Least Square.

“Todos os cidadãos têm direito a um ambiente humano e ecologicamente equilibrado e o dever de o defender, incumbindo ao Estado, por meio de organismos próprios e por apelo a iniciativas populares e comunitárias, promover a melhoria da qualidade de vida, quer individual, quer colectiva.”

Nº 1, Artigo 2º, da Lei n.º 11/87, de 7 de Abril¹

1 Introdução

A qualidade do ar tem vindo a ser objeto de uma preocupação redobrada nos últimos cinquenta anos. A interligação entre a qualidade do ar, saúde humana, desenvolvimento social, e degradação dos ecossistemas está documentada em inúmeros estudos, tornando a qualidade do ar, um tema central para governantes e público em geral ^{2 (1)}. À qualidade do ar estão, em geral, associados dois conceitos: o índice de qualidade do ar e a poluição ambiental. O índice de qualidade do ar, constitui uma informação vinculada ao público pela comunicação social, principalmente nas épocas mais quentes do ano, sendo por vezes acompanhada de conselhos relativos a medidas de proteção³. A noção de qualidade do ar engloba as alterações que ocorrem na troposfera, com influência no Homem e no Meio Ambiente. De definição aparentemente mais simples, a poluição ambiental engloba todo e qualquer parâmetro físico, químico ou biológico, que prejudique o ambiente em geral (solo, água, ar), e os ecossistemas.

A partir da década de setenta, com a conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente humano⁴, realizada em 1972 em Estocolmo, onde se aprovou a Declaração da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, estabeleceram-se 26 princípios de atuação, daí resultando que a temática do ambiente se tenha tornado assunto privilegiado da agenda política internacional ⁽²⁾. Muitos desses princípios transformaram-se, a partir de então, na base das negociações e mesmo da legislação em matéria ambiental. Nessa conferência surge, pela primeira vez, a preocupação dos efeitos nocivos da atividade humana, nos recursos naturais e na saúde pública. A declaração final da Primeira Conferência do Clima, em 1979 ⁽³⁾, faz reconhecer a seriedade das questões ambientais, levando os governos a prevenir “potenciais impactos das atividades humanas no clima, que pudessem ser adversas

¹ O Conselho de Ministros de 14 de junho de 2012 aprovou a proposta para a nova Lei de Bases do Ambiente.

² A área da Saúde Ambiental, com origem no binómio indissociável Saúde /Qualidade Ambiental, é hoje amplamente aceite quer como domínio científico quer técnico ⁽¹³¹⁾.

³ A Associação Portuguesa do Ambiente, desde 1 de junho de 2012, suspendeu a informação diária da qualidade do ar nas principais cidades portuguesas, que mantinha atualizada no seu sítio da internet.

⁴ Meio Ambiente Humano foi pela primeira vez enunciado no tratado de Estocolmo, e refere-se às interações entre o Meio Ambiente e o Homem.

ao bem-estar da Humanidade". A partir dessa data, as políticas comunitárias e nacionais, têm o Ambiente como tema transversal aos diferentes domínios da governação.

A poluição atmosférica é parte do problema em que se tornou a questão da poluição ambiental⁵. De acordo com a Organização Mundial de Saúde ⁽⁴⁾ a poluição atmosférica define-se como a contaminação por agentes, químicos, físicos e biológicos, que modificam as características naturais da atmosfera. Outras definições podem ser referidas, como a de Corbitt ⁽⁵⁾ que descreve poluição atmosférica como a presença de contaminantes⁶ em quantidades e com características que podem ser nocivos, ou interferir de um modo negativo, na saúde humana e ecossistemas. A poluição atmosférica pode ser definida, pela presença na atmosfera de determinadas substâncias em concentrações mais elevadas, do que no ar limpo, e com tempo de exposição⁷ suficiente para provocar efeitos nocivos na saúde humana e nos animais, danificar a vegetação ou materiais, reduzir a visibilidade, alterar a radiação e afetar a meteorologia e o clima. Não havendo um consenso quanto à definição de poluição atmosférica, as diferentes versões são, contudo, em tudo similares ^{(6), (7) (8)}. Os efeitos da poluição atmosférica são, contudo, consensuais. A poluição atmosférica provoca no Homem, perturbações respiratórias, mortes prematuras e, no meio ambiente a degradação da fauna, flora e ecossistemas. O efeito global da poluição atmosférica é provocado pela propagação dos poluentes na atmosfera, a qual depende das condicionantes atmosféricas, tais como a ocorrência de baixas ou altas pressões, temperatura e ventos, resultando que, num determinado local, os contaminantes se possam difundir a um nível regional, nacional, ou mesmo transfronteiriço ^(9; 10; 11; 12; 13).

A origem da poluição atmosférica é predominantemente antropogénica, sendo, atualmente, o tráfego rodoviário considerado como tendo um contributo muito significativo para a mesma ^{(14) (15); (16)}. Outras origens antropogénicas incluem o sector industrial, nos seus diferentes subsectores, o sector de serviços, o sector agrícola, o sector energético e a atividade residencial ou doméstica ⁽¹⁷⁾.

As contribuições de carácter natural desfrutando de uma menor visibilidade pública, são por vezes consideradas de menor impacto. No entanto, este facto é refutado por inúmeros estudos que contradizem essa posição, ⁽¹⁸⁻²²⁾. Segundo o DL n.º 102/2010, de 27 de Setembro, consideram-se contribuições provenientes de fontes naturais as "*emissões de poluentes que não são causadas directamente indirectamente por atividades humanas, onde se incluem catástrofes naturais como erupções vulcânicas, atividade sísmica, atividade geotérmica, incêndios florestais incontrolados, ventos de grande*

⁵ A poluição ambiental inclui toda a poluição que afete os diferentes descritores ambientais, como solo, água, ar, fauna, e flora.

⁶ Uma substância é identificada como poluente ou contaminante, apenas nos casos em que o tempo de exposição e a sua concentração originam efeitos nefastos no ambiente.

⁷ A noção temporal da exposição ao agente é fundamental, para a definição de poluente (DL n.º 102/2010 de 23 de setembro). O efeito dos poluentes atmosféricos na saúde humana, dependem, essencialmente, da sua concentração e do tempo de exposição, podendo exposições prolongadas a baixas concentrações serem mais nocivas do que exposições de curta duração a concentrações elevadas.

intensidade ou a ressuspensão ou transporte atmosférico de partículas naturais provenientes de regiões secas.” De notar que os incêndios florestais deixaram, a partir de 2005, por indicação da União Europeia de ser considerados como fonte natural de poluição, verificando-se, cada vez mais, um forte impacto na poluição atmosférica.

A classificação das fontes antropogénicas pode ser feita com base no critério espacial, podendo ser identificadas dois tipos de fonte: as estacionárias/pontuais e as móveis. Na primeira classe englobam-se as instalações industriais, centrais termoelétricas, incineradoras e fontes domésticas⁸. As fontes consideradas móveis são, tipicamente, o tráfego rodo/ferroviário e o tráfego aéreo.

Neste trabalho, independentemente da área industrial estudada, foram selecionados poluentes primários, que são caracterizados pela sua emissão direta, desde a fonte para o ambiente (e.g., gases de escape dos automóveis e de chaminés). Na classe dos poluentes primários podemos mencionar as partículas, os óxidos de enxofre (SO_x), os óxidos de azoto (NO_x), Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono, compostos orgânicos voláteis (VOC⁹), e Metais Pesados, entre outros. Os poluentes secundários, por sua vez, resultam de reações químicas (como, por exemplo, fotoquímicas, de hidrólise ou oxidação) envolvendo os poluentes primários e outras espécies químicas existentes na atmosfera. Na classe dos poluentes secundários, incluem-se a formação de ácidos, resultante das reações de SO_x e NO_x com o vapor de água da atmosfera, assim como compostos orgânicos desidrogenados, do qual o nitrato de peroxiacetila (PAN), precursores do smog: é o mais conhecido, pelo efeito nefasto na flora ⁽¹⁸⁾.

Dos contaminantes atmosféricos que ocorrem sob a forma sólida, as partículas são o poluente cujos efeitos no Ambiente e Saúde Humana têm sido alvo de uma maior atenção ^{(1) (4), (11) (24-26)}. Este facto resulta das partículas com origens muito diversificadas, e portanto com composições químicas diferentes, puderem ainda apresentar granulometrias distintas com efeitos diferenciados na saúde do Homem.

Neste trabalho será dado ênfase às partículas primárias, visto ser esta a classe de material particulado medido na monitorização pontual de efluentes gasosos. Os poluentes que tipicamente ocorrem em estado gasoso, combinados com o ar, são os gases de combustão, gases com efeito de estufa (CO₂ e NO₂), gases ácidos e metais pesados (estes encontrados quer na forma gasosa, quer na forma particulada). Serão estes os poluentes objeto de estudo no presente trabalho.

O acesso à informação é algo que afeta, de um modo permanente, a nossa vivência diária. Como não poderia deixar de suceder, as ferramentas e instrumentos de divulgação ao público em matéria

8 As fontes domésticas (lareiras de combustão a biomassa) são uma fonte antropogénica de carácter significativo da poluição atmosférica, tendo nos últimos anos sido foco de alguma preocupação ^{(106), (17)}.

9 Composto orgânico volátil (COV) — um composto orgânico com uma pressão de vapor igual ou superior a 0,01 kPa a 293,15 K, ou com volatilidade equivalente nas condições de utilização específicas ⁽¹¹⁸⁾.

ambiental têm evoluído nos últimos anos, quer a nível interno, quer a nível europeu e mundial, tornando a informação mais fiável, mais célere e mais global.

A divulgação da informação sobre o ambiente na Europa é da responsabilidade da Agência Europeia do Ambiente (AEA), que tem também como objetivo, apoiar o desenvolvimento sustentável e ajudar a conseguir melhorias significativas e quantificáveis na situação do ambiente na Europa. O relatório recente "*O Ambiente na Europa: Situação e Perspectivas 2010 (soer 2010)*"⁽¹⁹⁾ reúne as principais reflexões sobre a última década e futuro do ambiente na Europa. O cenário apresentado para as últimas décadas indica uma evolução muito positiva na redução geral nas emissões de poluentes para a atmosfera. A UE reduziu as suas emissões de gases com efeito de estufa, estando no bom caminho para cumprir os compromissos que assumiu no âmbito do Protocolo de Quioto^{10 (20)}. No trinómio ambiente, saúde e qualidade de vida, verificou-se que a poluição atmosférica diminuiu; contudo, não o suficiente para se conseguir uma boa qualidade do ar em todas as zonas urbanas. A exposição generalizada a múltiplos poluentes e substâncias químicas, em conjunto com as preocupações quanto aos danos para a saúde humana a longo prazo, tornam clara a necessidade de programas orientados para a prevenção da poluição mais eficazes.

O Diploma PRTR¹¹ com origem na Convenção de Aarhus^{(21) (22), (23)}, tem como objetivo criar mecanismos para facilitar o acesso do público à informação sobre ambiente. Permite, ainda, conhecer o teor das emissões para as instalações abrangidas, que anualmente têm de submeter o registo das suas emissões (medidas ou calculadas). A evolução nacional no triénio (2007-2010), permite verificar uma redução efetiva da emissão de poluentes, tal como se pode visualizar na figura 1.1 para os poluentes partículas, monóxido de carbono, óxidos de azoto, óxidos de enxofre, e compostos orgânicos voláteis metânicos e compostos orgânicos voláteis não metânicos.¹²

¹⁰ www.cumprirquioto.pt,

¹¹ PRTR do inglês *Pollutant Release and Transfer Register* .

¹² Composto orgânicos voláteis não metânicos incluem os compostos orgânicos excluindo o metano.

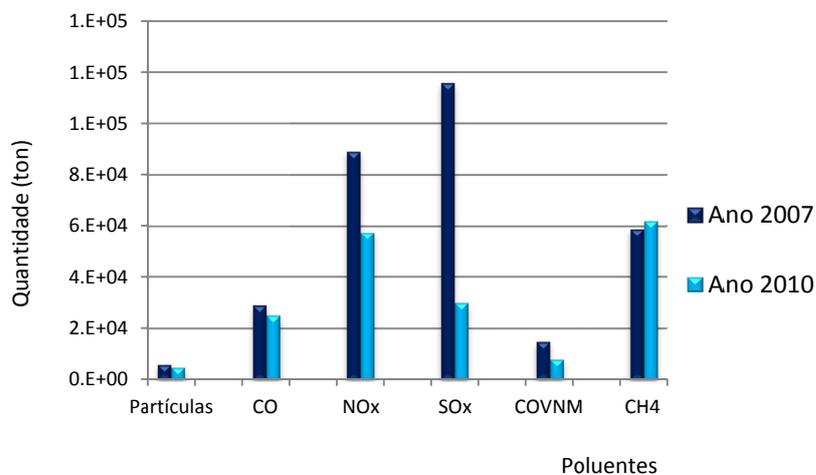


Figura 1.1 Evolução da emissão de poluentes, em toneladas, em Portugal para o triénio 2007 e 2010 (Fonte: PRTR - Agência Europeia do Ambiente).

A redução significativa da emissão de SO_x é expectável, pois resulta de uma utilização cada vez mais frequente de combustíveis menos poluentes, com teores reduzidos de enxofre.

A contribuição das emissões atmosféricas nacionais, para o panorama global europeu, é apresentada na figura 1.2 onde se pode verificar que em 2010, quer as partículas quer os compostos orgânicos voláteis metânicos apresentaram um ligeiro aumento da sua contribuição.

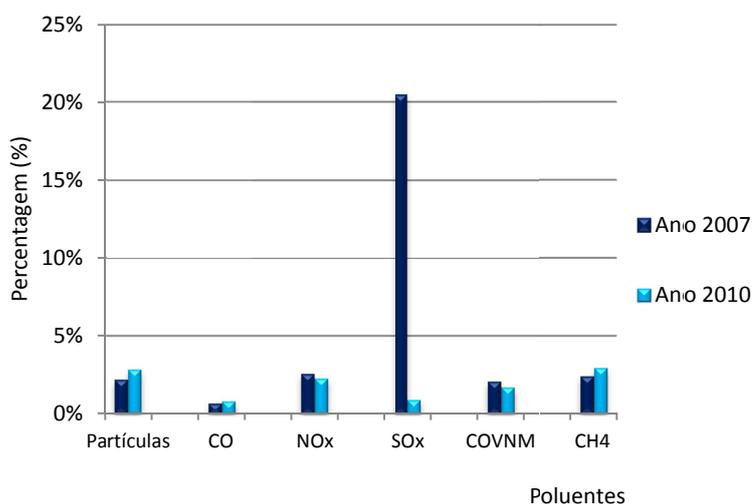


Figura 1.2 Contributo percentual das emissões de Portugal no âmbito do registo PRTR as emissões globais da UE para os anos de 2007 e 2010 (Fonte: PRTR - Agência Europeia do Ambiente).

A nível nacional, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) tem como objetivos estratégicos melhorar o conhecimento e a informação sobre o ambiente, reforçar a participação pública e assegurar o envolvimento das instituições. Deste modo, emite e publica anualmente relatórios de acompanhamento e avaliação ambiental nacional¹³

O panorama nacional das emissões atmosféricas para o ano de 2009, foi resumido no último relatório da APA – Emissões de Poluentes Atmosféricos por Concelho 2009: Gases acidificantes e eutrofizantes, precursores de ozono, partículas, metais pesados e gases com efeito de estufa, publicado em novembro de 2011 ⁽²⁴⁾, e no relatório sobre o autocontrolo relativo a 2009, também publicado pela APA ⁽²⁵⁾. A figura 1.3, apresenta o número de instalações abrangidas pelo autocontrolo de emissão caracterizadas em regime pontual. Este relatório inclui a avaliação das instalações com monitorização pontual e em contínuo, as últimas não apresentadas no gráfico, por se encontrarem fora do âmbito deste trabalho.

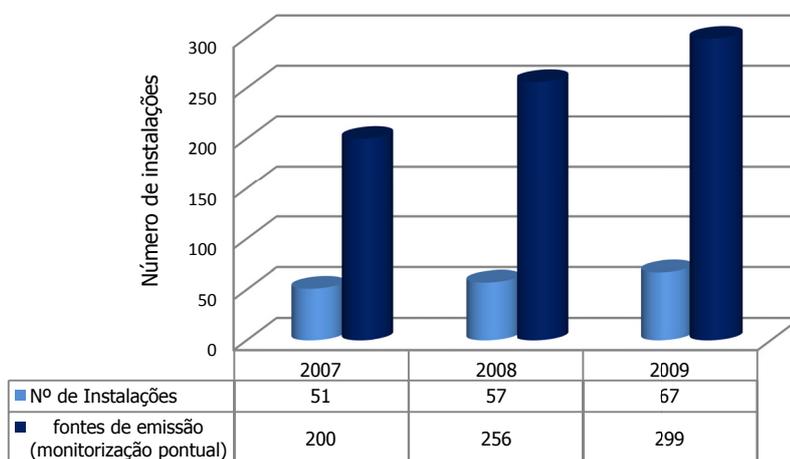


Figura 1.3 Número de instalações abrangidas pelo autocontrolo de fontes de emissão, caracterizadas em regime pontual, em 2009 (adaptado de APA). ⁽²⁵⁾

A título de curiosidade, é de referir que, para a totalidade das instalações avaliadas, o número de incumprimentos comunicados às entidades reguladoras para um qualquer dos poluentes medidos em regime pontual no ano de 2008 foi de 61, tendo diminuído em cerca de 50% no ano de 2009 ⁽²⁵⁾.

As emissões totais nacionais, relativas ao ano de 2009, indicam-se no quadro 1.1.

Da análise do quadro 1.1 podemos verificar que as contribuições naturais são importantes, de tal modo que a própria APA elabora anualmente um relatório dedicado exclusivamente às contribuições naturais ⁽²⁶⁾. A contribuição das fontes naturais para os poluentes COVNM e CO é significativa, representado aproximadamente 70% das emissões totais.

¹³ www.apambiente.pt

Quadro 1.1 Emissões totais (incluindo fonte naturais) no ano 2009 em Portugal.

Sector de actividade	Poluentes (kt) ¹											
	SO ₂	NO ₂	NH ₃	COVNM	CO	PM ₁₀	Pb	Cd	Hg	CH ₄	CO ₂	NO _x
Produção de Energia	24.23	39.3	0.01	1.27	3.86	2.03	3.35	0.35	0.92	0.31	17266	0.4
Combustão na Indústria	38.93	63.07	0.53	11.45	27.12	32.12	16.68	2.84	1.11	2.75	13697	0.34
Pequenas Fontes de Combustão	3.69	13.88	0	20.51	251.8	20.74	1.19	0.07	0.42	14.88	3861	0.27
Processos Industriais	5.12	4.53	1.15	30	40.79	38.52	0	0	0	0.53	745	0.41
Emissões Fugitivas	5.34	0.34	0	17.07	0.64	0.59	0.01	0	0	9.89	546	0
Uso de Solventes	0	0	0	66.6	0	0.02	0	0	0	0	208	0
Transportes Rodo/Ferro	0.6	103.3	1.35	21.75	113.9	5.51	7.28	0.07	0	1.42	18073	0.62
Embarcações Nacionais	2.97	9.5	0	0.47	1.54	0.5	0.05	0	0.01	0.02	405	0.01
Deposição de Resíduos no Solo	0	0	2.31	4.68	0	0	0	0	0	252.1	0	0
Aviação Civil (LTO)	0.1	3.47	0	0.46	4.81	1.21	0.06	0.03	0	0.05	396	0.01
Águas Residuais	0	0	0	0.43	0	0	0	0	0	106.9	0	1.69
Incineração de Resíduos	0.16	0.94	0	4.67	13.08	2.49	142.6	0	0	0.02	46	0.03
Pecuária	0	0	24.52	0	0	0	0	0	0	60.26	0	3.66
Agricultura	0	0	19.57	0	0	0	0	0	0	19.57	0	9.22
Resíduos Agrícolas	0.32	1.99	2.55	4.04	20.19	3.86	0.92	0.05	0.01	0.96	0	0.05
Fontes Naturais	0	4.82	0	431.3	66.56	0	0	0	0	0	0	0
Total (Sem Fontes Naturais)	81.5	254.5	52.0	185.5	482.8	109.0	172.2	3.42	2.47	469.7	56054	17.0
Total (Com Fontes Naturais)	81.5	259.3	52.0	616.8	549.4	109.0	172.2	3.42	2.47	469.7	56054	17.0

1 - Inclui emissões nas regiões autónomas da Madeira e Açores.
 Exclui emissões do transporte aéreo em cruzeiro e emissões do transporte marítimo internacional

(fonte: APA ⁽¹⁾)

As emissões de partículas, PM₁₀¹⁴, por fontes pontuais individualizadas representam no inventário de emissões ⁽²⁵⁾, 36% do total de emissões deste poluente para 2009. Na figura 1.4 podem ser observadas as emissões de PM₁₀ por atividade económica.

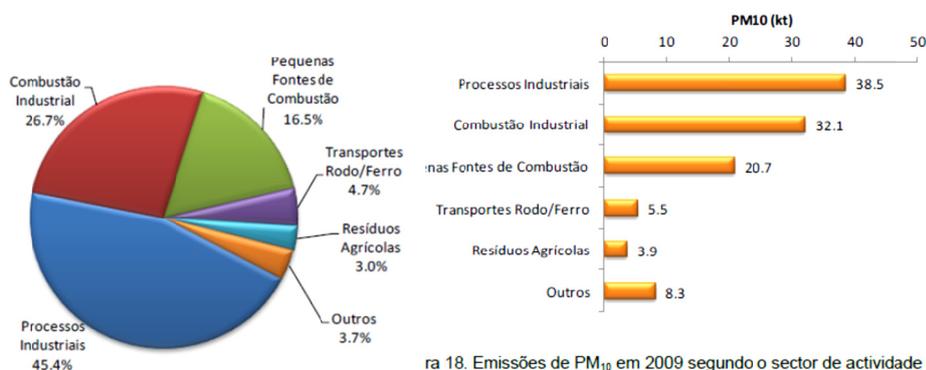


Figura 1.4 Emissões de PM₁₀, em 2009, por atividade ⁽²⁴⁾.

¹⁴ De acordo com DL 102/2010, de 23 de setembro, art.º 2, alínea cc) «PM10» as partículas em suspensão suscetíveis de passar através de uma tomada de ar seletiva, tal como definido no método de referência para a amostragem e medição de PM10, norma EN 12341, com uma eficiência de corte de 50 % para um diâmetro aerodinâmico de 10 µm.

As emissões de SO₂, em 2009, totalizaram 81,5kt; cerca de 84% do total dessas emissões tiveram origem nos sectores de Energia, Combustão e Processos Industriais (vide figura 1.5), tendo sido sobretudo nas fontes pontuais que ocorreu maior emissão de SO₂ (74%).



Figura 1.5 Emissões de SO₂ em 2009 por atividade⁽²⁴⁾.

As emissões, em 2009 para NO₂ atingiram as 259,3 kt, com origem maioritariamente nos sectores dos Transportes Rodo/Ferrovíarios (40%), da Produção de Energia (15%) e da Combustão Industrial (24%) – dados que não incluem a contribuição das emissões de fontes naturais (figura 1.6). Os fogos florestais em 2009 contribuíram com cerca de 1,8% para o total de emissões de NO₂.

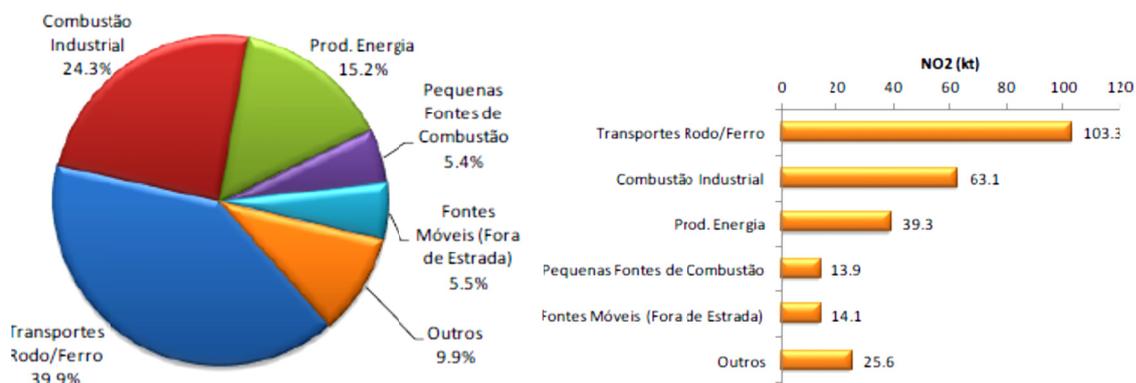


Figura 1.6 Emissões de NO₂ em 2009 por atividade⁽²⁴⁾.

A quantificação das emissões de Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos (COVSNM), no relatório em referência, incluem não só as fontes antropogénicas como fontes biogénicas (fontes naturais provenientes do coberto vegetal e de fogos florestais). Na figura 1.7 apresentam-se as emissões de COVSNM contabilizando quer a totalidade das fontes (a), quer apenas as fontes antropogénicas (b).

Podemos verificar que a componente com origem em fontes naturais, para este poluente, atinge cerca de 70% do global, a qual em 2009 se fixou em 616,8 kt.

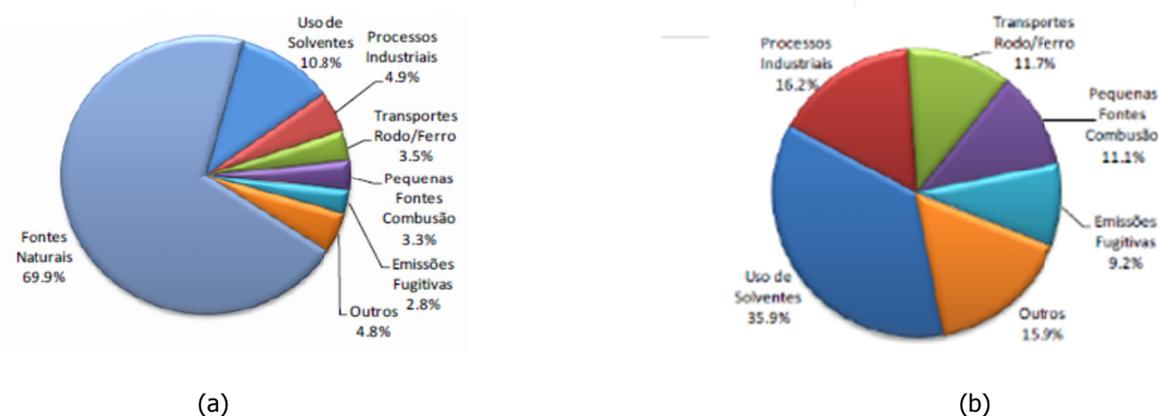


Figura 1.7 Emissões de COVSNM em 2009 por atividade ⁽²⁴⁾ ⁽²⁷⁾ a) contabilizando as fontes naturais; b) excluindo as fontes naturais.

As emissões de CO₂ totalizaram, em 2009, 56054 kt, onde os sectores Transportes Rodo/Ferrovíarios, Produção de Energia e Combustão Industrial participaram com cerca de 87% das emissões globais. Destaca-se o sector Pequenas Fontes de Combustão, que contempla as atividades residenciais, e de comércio e serviços, com 7% (figura 1.8).

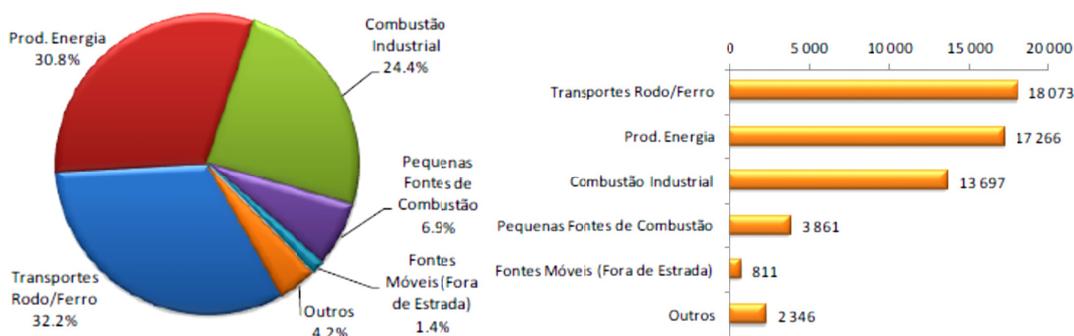


Figura 1.8 Emissões de CO₂ em 2009 por atividade ⁽²⁴⁾.

Os metais pesados são uma classe de poluentes que se encontra diretamente relacionada com o tipo de combustível utilizado num determinado processo, e no caso de fontes sem combustível associado diretamente ao processo de fabrico. No caso do chumbo (Pb), por exemplo, a atividade de incineração de resíduos contribui com 83% para o valor total emitido (vide figura 1.9). Por sua vez, os sectores de Combustão Industrial e Transportes Rodo/ferrovíarios têm uma participação de 10% e 4%,

respetivamente, nas emissões de Pb. As emissões de cádmio (Cd) provêm, na sua grande maioria, de fontes pontuais (80%). Relativamente ao mercúrio (Hg), 62% das emissões ocorrem em fontes pontuais associadas a atividades industriais.

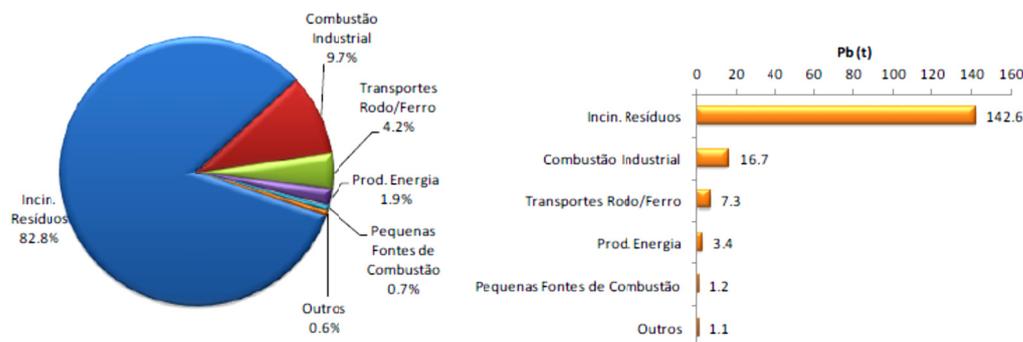


Figura 1.9 Emissões Chumbo em 2009 por atividade ⁽²⁴⁾.

A evolução esperada na redução das emissões a nível nacional, com base no cenário apresentado pela APA para 2009, prevê-se positiva no que se refere à continuação da adoção de medidas mitigadoras da poluição atmosférica ⁽²⁸⁾. Após quarenta anos da primeira reunião sobre ambiente e desenvolvimento económico, a cimeira Rio+20 (Junho-2012), promete trazer à discussão e reflexão temas como a renovação do compromisso político para com o desenvolvimento sustentável, bem como temas mais emergentes como a economia verde e enquadramento institucional para o desenvolvimento sustentável.

Neste trabalho serão estudados os poluentes atmosféricos primários, resultante da emissão de fontes fixas de vários sectores industriais. Pretende-se com este trabalho, e tendo por base resultados reais de monitorização de emissões gasosas, avaliar as eventuais relações existentes entre os poluentes emitidos, e fatores como, tipologia de combustível, tipologia de fontes e eventuais condições atmosféricas e meteorológicas, entre outros. O trabalho encontra-se organizado em duas partes principais: Capítulo 1 que inclui a presente nota introdutória, Capítulo 2 que apresenta o enquadramento legal. No Capítulo 3 apresenta-se um resumo do estado da arte para as tecnologias ambientais. No Capítulo 4 faz-se a descrição dos métodos de amostragem e medição de poluentes em emissões de fontes fixas; os Capítulos 5 e 6 incluem, respetivamente, o tratamento de dados (enquadramento dos dados a trabalhar, apresentação das técnicas de análise multivariada usadas, processamento de dados, e discussão) e as conclusões do trabalho. Remete-se para anexo toda a documentação e informação que, importante para a compreensão do trabalho, não consideramos relevante a sua presença no texto principal.

“A regulamentação, as normas e, de um modo geral, toda a matéria incluída na legislação especial que regulamentará a aplicação da presente lei terão em conta as convenções e acordos internacionais aceites e ratificados por Portugal e que tenham a ver com a matéria em causa, assim como as normas e critérios aprovados multi ou bilateralmente entre Portugal e outros países.”

Artigo 50º, da Lei n.º 11/87, de 7 de abril

2 Enquadramento Legal

A primeira grande referência no quadro legal nacional em matéria de ambiente é a conhecida “Lei de bases do ambiente”, Lei nº 11/87, de 7 de abril, promulgada exatamente um ano após a entrada de Portugal na CEE (atual UE-União Europeia)¹⁵. No âmbito desta Lei foi constituído o Instituto Nacional do Ambiente (atual APA – Agência Portuguesa do Ambiente)¹⁶, com responsabilidades no que se refere a licenciamentos, fiscalização, apoio técnico e, principalmente, na resposta de Portugal às obrigações a nível europeu, relativas ao cumprimento de metas ambientais estabelecidas. Foi a partir da década de 80, que Portugal começou a criar instrumentos e metodologias, e a ter uma maior visibilidade, em matéria ambiental.

Portugal, como estado membro da UE, passa então a ser obrigado a cumprir as respetivas exigências legais por ela emitidas. Assim, um conjunto de diretivas, regulamentos, e decisões têm vindo a ser publicados, com consequências para todos os estados membro (quer de aplicação direta, como por exemplo regulamentos e decisões, quer por posterior transposição ao direito nacional, como é o caso das diretivas). A figura 2.1 apresenta um esquema simplificado do modo como a legislação europeia, em termos de qualidade do ar, se encontra organizada.

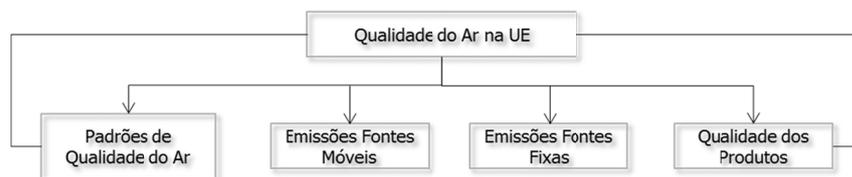


Figura 2.1 Organização da legislação europeia em matéria de qualidade do ar (adaptado de APA).

¹⁵ A qual foi imediatamente antecedida da Lei das Associações de Defesa do Ambiente (Lei nº10/87 de 4 de abril).

¹⁶ <http://www.iambiente.pt> : Conceito e História (consultado março 2012)

A preocupação nacional com a qualidade do ar, é ilustrada pela transposição da Diretiva 2008/50/CE, de 21 de maio, para o direito nacional, pelo DL n.º 102/2010, de 23 de setembro, que congrega num só documento as disposições legais da Diretiva 96/62/CE de 27 de setembro, e das três diretivas que a procederam (Diretivas 1999/30/CE de 22 de abril, 2000/69/CE de 16 de novembro e 2002/3/CE de 12 fevereiro) relativas aos poluentes SO₂, NO₂, NO_x, PM₁₀¹⁷, Pb, C₆H₆, CO e O₃, bem como a Decisão 97/101/CE do Conselho, de 27 de janeiro de 1997, e a Diretiva 2004/107/CE, de 15 de dezembro, que legisla sobre os metais pesados (arsénio, cádmio, mercúrio, níquel) e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PHA) no ar ambiente¹⁸.

Esta revisão na legislação permite atualizar, reavaliar e incorporar os últimos progressos científicos e tecnológicos, bem como refletir a experiência adquirida ao longo dos anos. É aceite, de um modo consensual, que Portugal tem, atualmente, um quadro legal considerado apropriado e consistente com as preocupações ambientais nacionais, europeias e globais¹⁹.

No contexto deste trabalho, pretende-se apresentar neste capítulo o enquadramento legal nacional para as emissões gasosas provenientes de fontes fixas.

A publicação do DL n.º 78/2004, de 3 de abril, que revogou em completo o anterior DL n.º 352/90, de 9 de novembro constitui, em conjunto com outros diplomas legais de prevenção e controlo das emissões de poluentes atmosféricos, o atual enquadramento legislativo da política de gestão do ar em Portugal. Trata-se de um regime legal geral, onde são definidas as linhas orientadoras da prevenção da poluição e controlo das emissões atmosféricas, fixando os princípios, objetivos e instrumentos apropriados à garantia de proteção do ar como recurso natural, bem como as medidas, procedimentos e obrigações dos operadores das instalações abrangidas, com o objetivo de evitar ou reduzir, a níveis aceitáveis, a poluição atmosférica originada nessas mesmas instalações. ⁽²⁹⁾ O regime legal assim instituído não prejudica o disposto em legislação específica, sendo de aplicação subsidiária às disposições legais específicas, nomeadamente a relativa à incineração de resíduos (DL n.º 85/2005, de 28 de abril), à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas atividades (DL n.º 242/2001, de 31 de agosto), às emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão – com potência térmica igual ou superior a 50 MWt (DL n.º 178/2003, de 5 de agosto), e a relativa à prevenção e controlo integrados da poluição das instalações objeto de licença ambiental (DL n.º 173/2008, de 26 de agosto).

O DL n.º 78/2004, de 3 de abril, abrange todas as fontes de emissão de poluentes atmosféricos resultantes de instalações onde se desenvolvem atividades de cariz industrial, produção de eletricidade

¹⁷ Material particulado para o qual 50% das partículas tem diâmetro hidráulico inferior a 10 µm

¹⁸ Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de julho; Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de abril; Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de dezembro; Decreto-Lei n.º 279/2007, de 6 de agosto; Decreto-Lei n.º 351/2007, de 23 de outubro.

¹⁹ A legislação nacional tem acompanhado, por vezes com uma divergência temporal demasiado longa, a legislação europeia.

e/ou vapor, e instalações de combustão incluídas em estabelecimentos industriais, comerciais e/ou de serviços. Como estabelecimentos de serviços incluem-se a prestação de cuidados de saúde, escolas e instituições do estado, bem como atividades de armazenamento de combustíveis, de pesquisa e exploração de minério e de manutenção e reparação de veículos. Define também, de um modo mais claro, as exclusões; i.e., estão excluídas do seu âmbito de aplicação as instalações de combustão com uma potência térmica nominal igual, ou inferior a 100 kWt, os geradores de emergência, os sistemas de ventilação e instalações, ou parte delas, utilizadas exclusivamente para atividades de investigação e desenvolvimento.

Não sendo objeto deste trabalho a apresentação em detalhe do DL nº 78/2004, de 3 de abril, há artigos que, pela sua novidade, ou clarificação relativamente ao diploma anterior, devem ser apresentados, permitindo também o enquadramento da componente prática. No artigo 3º do DL nº 78/2004, de 3 de abril, são indicadas algumas definições, entre as quais se destacam, por serem novas ou terem sido tornadas mais claras, no atual quadro legal:²⁰

- r) «Efluente gasoso» o fluxo de poluentes atmosféricos sob a forma de gases, partículas ou aerossóis;
- g) «Caudal mássico» a quantidade emitida de um poluente atmosférico, expressa em unidades de massa por unidade de tempo;
- aa) «Fonte pontual» o ponto de origem de uma emissão efetuada de forma confinada através de uma chaminé;
- ii) «Limiar mássico máximo» o valor do caudal mássico de um dado poluente atmosférico acima do qual se torna obrigatória a monitorização em contínuo desse poluente; [LMM]
- jj) «Limiar mássico mínimo» o valor do caudal mássico de um dado poluente atmosférico abaixo do qual não é obrigatório o cumprimento do respetivo valor limite de emissão; [LMm]

No Capítulo II, dividido em 4 secções, o DL nº 78/2004, de 3 de Abril estabelece as normas gerais de aplicação, o cumprimento dos VLEs, a definição dos regimes de monitorização, os métodos de amostragem, e equipamentos utilizados na mesma²¹. O Capítulo III, por seu lado, fixa as normas de descarga para a atmosfera dos poluentes, com indicação de aspetos específicos na construção de chaminés²², sendo uma novidade o estabelecimento de uma velocidade mínima de descarga em função do caudal efetivo da fonte. Os Anexos I, e II, apresentam, respetivamente, as regras a cumprir para o

²⁰ Restantes definições podem ser consultadas no diploma legal original.

²¹ As instalações abrangidas pelo Decreto-Lei nº 173/2008 de 26 de agosto, relativo ao Licenciamento Ambiental, podem apresentar outros regimes, metodologias e obrigações diferentes, se estabelecidas nas respetivas Licenças Ambientais.

²² Indicações que são completadas pela publicação posterior do Decreto-Lei 263/2005, de 17 de março, e Diretrizes relativas à Descarga de Poluentes na Atmosfera, APA, Lisboa 2006.

autocontrolo no caso de fontes múltiplas, e as especificações legais do conteúdo do relatório de autocontrolo a apresentar às entidades competentes²³.

De acordo com Santos ⁽³⁰⁾ são dez os aspetos mais importantes, no quadro legal atual (quadro 2.1).

Quadro 2.1 Aspetos inovadores no atual quadro legal de às emissões gasosas.

Artigos do DL nº 78/2004, de 3 de abril	Aspetos mais importantes e inovadores
Artigo 3º - Âmbito de aplicação	Alargado a outras atividades que não apenas o sector industrial. Definição de exclusões e dispensa de monitorização (artigo 21º)
Artigo 17º - Aplicação do VLE	A definir em portarias a publicar (foram publicadas 5 anos mais tarde). Apenas as instalações abrangidas pela diretiva COVS, e grandes instalações de combustão, se regem por diplomas específicos.
Artigo 19º - Monitorização pontual das emissões	A realizar duas vezes em cada ano civil, sendo agora imposto um intervalo mínimo de dois meses entre as medições.
Artigo 19º - Fontes múltiplas	Passa a ser permitido que o operador defina Fontes Múltiplas, com parecer positivo da entidade competente, a caracteriza-las de um modo rotativo.
Artigo 19º - Limiar mássico mínimo	Definição nova, que permite um regime trienal de monitorização para as instalações industriais cujos caudais mássicos sejam consistentemente inferiores ao Liminar Mássico Mínimo (definindo na Portaria nº 80/2005, de 23 de janeiro (Anexo – Tabela nº 1 e Tabela nº 2).
Artigo 23º - Comunicação de resultados	A comunicação de resultados a contar da data de amostragem vê o prazo alargado para 60 dias.
Artigo 23º – Recurso a laboratório acreditado ²⁴ .	O regime de monitorização trienal, obriga a

²³ Em consonância com os requisitos da legislação, foi emitido pela Associação dos Laboratórios Acreditados de Portugal (Relacre) o Guia Relacre 20 – Decreto-Lei 78/2004, Anexo II – especificações sobre o conteúdo do relatório de autocontrolo (Janeiro-2006).

²⁴ O termo correto neste caso é Laboratório com ensaios de amostragem acreditados.

Artigos do DL nº 78/2004, de 3 de abril	Aspetos mais importantes e inovadores
	recorrer a laboratórios acreditados pelo IPAC ²⁵ .
Artigo 29º - Velocidade mínima de descarga	É definida a velocidade mínima de descarga função do caudal efetivo.
Artigo 30º - Cálculo da altura de chaminés	A metodologia detalhada para o cálculo da altura das chaminés foi definida em 2005, pela Portaria nº 263/2005, de 17 de março, a qual em conjunto o artigo 32º do DL 78/2003, de 3 de abril, definem as normas para a construção das chaminés, que garantam a minimização do efeito espacial negativo da descarga de poluentes na atmosfera.
Anexo II – Conteúdo dos relatórios de autocontrolo	Define os itens obrigatórios no corpo e anexos do relatório de monitorização.

São dois os regimes de monitorização impostos pelo DL nº 78/2004, de 3 de abril: monitorização pontual e em contínuo. No caso, mais vulgar, da monitorização pontual (artigo 19º), o operador é obrigado a realizar uma monitorização duas vezes em cada ano civil. A monitorização em contínuo (artigo 20º) é aplicada a fontes de emissão que ultrapassem os limiares mássicos máximos, definidos na Portaria nº 80/2006, de 23 de janeiro, para qualquer poluente. Neste último caso, a entidade competente que assegura o acompanhamento efetivo destas atividades, é a APA, que posteriormente remete os dados à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) correspondente.

A entidade competente pode ainda determinar unilateralmente qual o regime de monitorização mais adequado a determinada unidade industrial, se considerar que o regime geral estabelecido não assegura o correto acompanhamento das emissões de poluentes (no caso específico de atividades sazonais a entidade competente pode exigir um regime especial de monitorização).

O artigo 4º, alíneas ii) e jj), do DL nº 78/2004, de 3 de abril, possibilita a identificação do regime de monitorização aplicável às fontes fixas de emissão, dependente dos limiares mássicos estabelecidos na Portaria nº 80/2005, de 23 de janeiro²⁶. Há assim lugar a que o operador possa realizar o autocontrolo

²⁵ Este novo aspeto da legislação, embora importante, não se prevê que se torne relevante numa melhoria significativa do controlo e prevenção da poluição. O controlo acabará por ser efetuado apenas numa base trienal sem que, nesse intervalo de tempo, exista qualquer tipo de controlo e fiscalização pelas entidades competentes.

²⁶ Esta portaria revoga o nº 6 da Portaria 286/93, de 12 de março.

num regime trienal, desde que o caudal mássico do poluente em questão seja consistentemente²⁷ inferior ao limiar mássico mínimo definido. No entanto o nº1 do artigo 27º do DL nº 78/2004, de 3 de abril refere também que “A exigência de cumprimento de um VLE fixado para um determinado poluente não se aplica a uma fonte de emissão em que se constate que as emissões desse poluente, com a instalação a funcionar à sua capacidade nominal, registem um caudal mássico inferior ao limiar mássico mínimo fixado nas portarias a que se refere o nº 1 do artigo 17º, para esse mesmo poluente”, significando com isto que podem existir casos em que o cumprimento do VLE para um dado poluente não é aplicável. No quadro 2.2 apresenta-se um esquema que permite visualizar a conjugação dos diferentes regimes de monitorização estabelecidos do DL nº 78/2004, de 3 de abril, de acordo com resultados de caudais mássicos estabelecidos na Portaria nº 80/2006, de 23 de janeiro.

Quadro 2.2 Conjugação dos diplomas legais que definem o regime de monitorização aplicável às unidades industriais.

Diploma legal	Regime de monitorização		
	Bianual	Contínuo	Trienal
DL nº 78/2004, de 3 de abril	Artigo 19º	Artigo 20º	Artigo 19º
Portaria nº 80/2005, de 23 de janeiro (Anexo – Tabela nº 1 e Tabela nº 2)	n.a.	Se caudal mássico superior a LMM	Se caudal mássico inferior a LMm
DL nº 242/2001, de 31 de agosto	Regime geral, se não abrangida por regimes especiais		

Os artigos 22º e 28º do DL nº 78/2004, de 3 de abril, definem os métodos e características metrológicas da instrumentação utilizada para realizar o autocontrolo. Os métodos serão estabelecidos em portaria (a publicar²⁸), sem prejuízo da aplicação de normas europeias (CEN, EN; ISO) ou nacionais. No que se refere ao controlo metrológico (artigo 28º), os equipamentos devem ser calibrados em laboratórios acreditados²⁹, preferencialmente no âmbito do Sistema Português da Qualidade, sendo que a documentação de controlo metrológico deve estar disponível para consulta das entidades competentes.

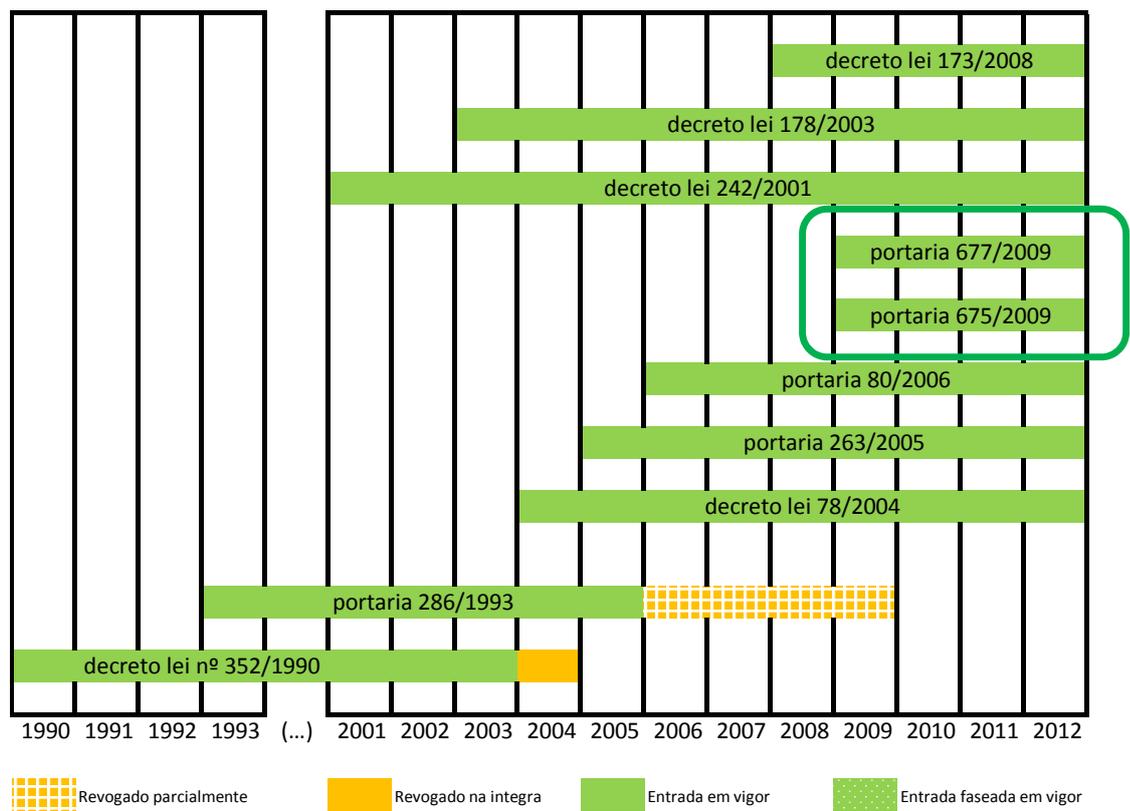
²⁷ O termo “consistentemente” é polémico, não estando definido em qualquer documento, se é necessário 1,2, 3 ou mais monitorizações para que se considere que o limiar mássico mínimo é consistentemente inferior ao estipulado.

²⁸ Outra legislação nomeadamente PRTR e a diretiva COVs definem os métodos/normas a cumprir. Também no caso de instalações abrangidas no âmbito do Decreto-Lei nº 173/2008, de 5 de agosto (licença ambiental) se encontram pré-definidas as normas de monitorização.

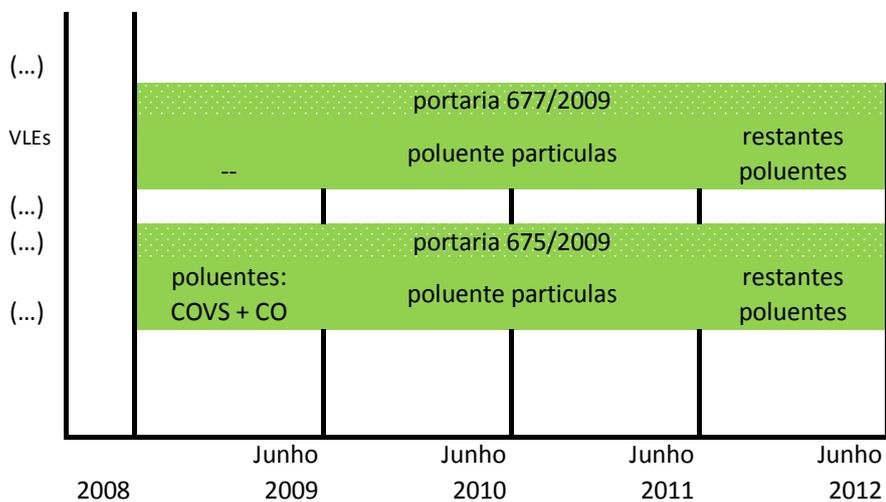
²⁹ A denominação correta será laboratórios com os ensaios de calibração acreditados.

Com a entrada em vigor das portarias regulamentares, Portaria nº 263/2005, de 17 de março, Portaria nº 80/2006, de 23 de janeiro, e quase cinco anos depois das Portarias nº 675/676 e 677/2009, de 23 de junho (e respetivas declarações de retificação), fica estabelecido o quadro legal definido no nº 1 do artigo 17º, e nº 1 de artigo 30º, do DL nº 78/2004, de 3 de abril. A Portaria nº 263/2005, de 17 de Março, estabelece a metodologia para o cálculo da altura da chaminé associada à exaustão de fontes fixas, e operacionaliza o artigo 32º do DL nº 78/2004, de 3 de abril. Esta portaria foi complementada posteriormente pelo documento “Directrizes relativas à descarga de poluentes na atmosfera”, emitido em 2006, pela APA, que pretende clarificar o contexto da respetiva portaria. Trata-se de um reforço à prevenção e proteção ambiental, dado que a maior ou menor difusão dos poluentes atmosféricos, depende, entre outros fatores, da geometria, altura das chaminés instaladas e obstáculos existentes na envolvente da instalação industrial. As Portarias nº 675 e nº677/2009, de 23 de junho fixam, respetivamente, os valores limite de emissão de aplicação ao regime geral, e os valores limite de emissão aplicáveis às instalações de combustão, e entraram em vigor no dia seguinte à sua publicação. É, no entanto, ressalvado no seu texto que a aplicação dos novos VLEs se realizará com um período de adaptação de três anos, à exceção do parâmetro de partículas, para o qual foi definido um menor período de transição (dois anos), devido à existência de problemas globais na qualidade do ar, que além de acarretarem problemas na saúde das populações, nos coloca, enquanto país membro da UE, em situação de incumprimento das normas comunitárias no que se refere à qualidade do ar. Resultante da tardia publicação das Portarias relativas ao VLEs, e da entrada em vigor daquelas de um modo faseado, foi clara a existência de uma indefinição e, em consequência, dum vazio legal, para a qual quer operadores, quer laboratórios e entidades competentes nunca chegaram a um consenso. A APA emitiu, no início de 2012, um parecer em resposta às inúmeras dúvidas colocadas pelos laboratórios de monitorização, nomeadamente para a avaliação da conformidade legal em fontes com combustão, e não incluídas na Portaria nº 677/2009 de 23 de junho (como, por exemplo, os fornos dos sectores da cerâmico e vidro).

Apresenta-se na figura 2.2 um esquema, que pretende ser elucidativo, do faseamento e respetivos regimes de transição, para os diplomas legais referidos. A principal razão do legislador para permitir este faseamento (em três anos, de 2009 a 2012) é justificada pela necessidade de adaptação científica e tecnológica por parte dos operadores em instalações em funcionamento (para instalações novas as Portarias são de aplicação imediata).



(a)



(b)

Figura 2.2 Entrada em vigor faseada dos diplomas legais relativos ao quadro legal de poluição atmosférica por emissões de fontes fixas (a) entrada em vigor faseada dos regimes legais de carácter geral (b) entrada em vigor faseada das portarias que estabelecem os VLEs no quadro legal atual.

A publicação da Portaria nº 675/2009, de 23 de junho implicou, no imediato, a supressão do parâmetro CO para fontes sem combustão, e a alteração do VLE dos COVs (expresso em C) de 50 mg/Nm³ para 200 mg/Nm³.³⁰

A Portaria nº 677/2009, de 23 de junho, foi alvo de um período de adaptação, mantendo o mesmo princípio da Portaria nº 675/2009, i.e, de dois anos para partículas, e três anos para os restantes poluentes.

No quadro 2.3 apresentamos, em detalhe, a entrada em vigor dos poluentes da Portaria nº 676 e nº 677, de 23 de junho, e ainda a Portaria 286/93, de 12 de março para VLEs sectoriais.

Quadro 2.3 Datas de entrada em vigor dos VLEs relativos às Portarias nº675/676/677 de 23 de junho, com suporte transversal da Portaria nº 286/93, de 12 de março.

Diploma legal	Poluentes (mg/Nm ³)			
	Compostos Orgânicos	Monóxido de carbono	Partículas	Restantes Poluentes
Portaria nº 675/2009, de 23 de junho	Imediata 24.06.09	Imediata para processos sem combustão 24.06.09	24.06.11	24.06.12
Revoga o anexo IV e V da Portaria nº 286/96, de 12 março (faseadamente)				
Portaria nº 676/2009 de 23 de junho	24.06.09 (revoga a Tabela 3 do anexo da Portaria nº 80/2006, de 23 de janeiro)			
Portaria nº 677/2009, de 23 de junho	--	--	24.06.11	24.06.12
Revoga o anexo IV relativo a instalações de combustão e o nº 9 do Anexo VI da Portaria nº 286/96, de 12 março Revoga a portaria nº 1058/94, de 2 de dezembro				
Portaria 286/93, de 12 de março	Em vigor para todos os poluentes que não abrangidos pelas Portarias anteriores, nomeadamente no que se refere aos VLEs sectoriais.			

³⁰ Os VLEs para os poluentes benzeno, cloreto de vinilo e acrilonitrilo entraram também em vigor nesta data.

Como é possível avaliar do quadro 2.3, até à entrada completa em vigor das Portarias referidas, verificou-se uma lacuna legislativa, nomeadamente no que se refere a fornos e outras instalações de combustão, que não tendo sido discriminadas no Anexo I da Portaria nº 677/2009, de 23 de junho, permanecem sob o poder legislativo da Portaria nº283/93, de 12 de maio, de acordo com parecer da APA, emitido em 2012.

De enorme importância no âmbito das emissões gasosas, e que cruza com o artigo 32º do DL nº 78/2004, de 3 de abril, encontra-se o DL nº 242/2001, de 31 de agosto, que transpõe para o direito nacional a designada Diretiva COVs³¹. Estão abrangidas por este diploma as unidades industriais que utilizem quantidades elevadas de solventes, colas, vernizes e outras preparações orgânicas, com valores superiores aos estabelecidos no anexo II-A, Parte 1 - Limiares de consumo e valores de referência aplicáveis às emissões³². A observância do regime estabelecido deverá ser comunicado às autoridades competentes, através da elaboração do Plano anual de Gestão de Solventes (PGS), até 31 de março de cada ano civil. O PGS permite quantificar as emissões difusas, com base num balanço mássico de entradas e saídas de solventes no processo industrial. As instalações abrangidas pelo DL nº 242/2001, de 31 de agosto, ficam obrigadas a cumprir os regimes de monitorização estabelecidos no DL nº 78/2003, de 3 de abril, ou outro imposto pela entidade competente; contudo, a avaliação da conformidade legal no que se refere ao cumprimento dos VLEs para as emissões de COVs, segue o definido no DL nº 242/2001, de 31 de agosto. Embora não se encontre diretamente no âmbito do presente trabalho, as emissões difusas destas instalações são avaliadas, do ponto de vista legal, por comparação dos valores máximos de emissão em função do volume de consumo de solventes.³³

Numa perspetiva mais abrangente, e contudo de aplicação às emissões das fontes fixas não pode deixar de ser referida a diretiva PCIP (transposta para direito interno pelo DL n.º173/2008, de 26 de agosto designado por Diploma PCIP).

O Regulamento Europeu das Emissões e Transferências de Poluentes (Diploma PRTR)³⁴, tem como objetivo facilitar o acesso do público à informação sobre ambiente. Em Portugal, o DL n.º 127/2008, de 21 de julho, alterado pelo DL nº 6/2011, de 10 de janeiro, assegura a execução e garante o cumprimento das obrigações decorrentes para o Estado Português do Regulamento PRTR. Foram registadas em Portugal, em 2010, 582 atividades PRTR.

³¹ Diretiva nº 1999/13/CE, do Conselho, de 11 de março.

³² O DL nº181/2006, de 6 de setembro, revoga o nº 5 do Artº 1 do DL 242/2001 de 31 de agosto e a alínea a) da categoria L) "Retoque de veículos", constante do anexo I do mesmo DL. Em 03-08-2012 foi alterado o DL 181/2006, pelo DL nº 180/2012 de 3 de agosto.

de 3 de agosto, no que se refere aos métodos de determinação de COVs onde passa a ser obrigatória a realização da medição segundo a norma ISO 11890-1:2007, e pela norma ISO 11890-2:2006.

³³ A Agência Portuguesa do Ambiente, emite periodicamente um relatório sobre o estado da arte no que se refere ao cumprimento legal deste diploma ⁽²⁷⁾.

³⁴ Regulamento (CE) nº 166/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de janeiro de 2006.

Como instrumento nacional pode ainda ser referido o Sistema Nacional de Inventário por fontes e remoção por sumidouros de poluentes atmosféricos (INERPA), aprovado na Resolução do Conselho de Ministros n.º 68/2005, de 17 de março. O INERPA é de preenchimento obrigatório para todas as instalações abrangidas pelo DL n.º 78/2003, de 3 de abril ⁽³¹⁾.

Em Fevereiro de 2011, foi lançado pela APA, dando cumprimento à comunicação da comissão sobre o Sistema de Informação Ambiental Partilhada³⁵, um sistema integrado e partilhado de informação ambiental ao nível europeu (SNIAmb)³⁶, compilando todos os dados e fluxos de informação existentes, relacionados com a legislação e políticas comunitárias em matéria de Ambiente. Disponibiliza a informação, de forma mais expedita e estruturada, aos decisores e ao público em geral. O SNIAmb é um instrumento que tem por objetivo otimizar os procedimentos de recolha, avaliação e comunicação de informação de ambiente fiável e pertinente, tornando-se um suporte aos processos de tomada de decisão e à elaboração e implementação de políticas e estratégias em matéria de ambiente e sua integração nas políticas sectoriais. Pretende-se que constitua um sistema onde os dados se encontrem à disposição dos utilizadores, de uma forma aberta e transparente, com o recurso a ferramentas tão atuais como a internet e as tecnologias de satélite ⁽²⁹⁾.

No Capítulo seguinte apresentam-se é introduzido o tema de tecnologias ambientais, focalizando preferencialmente os poluentes primários objeto deste trabalho.

³⁵ SEIS, do inglês Shared Environmental Information System (90).

³⁶ <http://sniamb.apambiente.pt>.

“Todas as instalações, máquinas e meios de transporte cuja actividade possa afectar a qualidade da atmosfera devem ser dotados de dispositivos ou processos adequados para reter ou neutralizar as substâncias poluidoras.”

Nº 2, Artigo 8º, da Lei n.º 11/87, de 7 de abril

3 Tecnologias ambientais

A definição de “tecnologias ambientais” não é consensual, existindo um conjunto de denominações possíveis para um mesmo objeto: ⁽³²⁾ tecnologias ambientais, tecnologias limpas, e tecnologias de fim de linha, são, entre outros, algumas denominações alternativas que descrevem a existência duma dimensão ambiental no contexto tecnológico e industrial.

A legislação nacional ⁽³³⁾ define tecnologia ambiental como “a tecnologia com menor efeito negativo para o ambiente do que outras técnicas, que permita a prevenção da poluição, que permita melhorar a qualidade de vida e favorecer o crescimento, nas três vertentes emergentes: ambiental, económica e social”. Ou seja, é qualquer tecnologia cuja utilização causa menos danos ao ambiente do que as alternativas existentes. Já a definição adotada em 2003 no Capítulo 34 da Agenda 21 ⁽³⁴⁾, faz uma referência a tecnologias ambientalmente racionais, e exprime a preocupação da sustentabilidade nas suas três vertentes (ambiente, económica e social), bem como a necessidade de criar sinergias entre prevenção da poluição e crescimento económico e social. Nesta, pode ler-se: “as tecnologias ambientalmente racionais protegem o ambiente, são menos poluentes, utilizam todos os recursos de uma forma sustentável, reciclam uma maior quantidade dos seus resíduos e produtos e tratam os produtos residuais dos resíduos de uma forma mais aceitável do que as tecnologias que vieram substituir. Tecnologias ambientalmente racionais no contexto da poluição são tecnologias de transformação e produção que geram poucos ou nenhuns resíduos, com vista à prevenção da poluição. Abrangem também as tecnologias de fim-de-linha para o tratamento da poluição após a sua geração. As tecnologias ambientalmente racionais não são tecnologias independentes, mas sim sistemas completos que incluem know-how, processos, produtos, serviços e equipamentos, bem como procedimentos a nível da organização e gestão.”

As primeiras referências, de um modo consolidado, a tecnologias ambientais e sua implementação, remetem para a primeira diretiva PCIP ⁽³⁵⁾. Nesta fase, as linhas orientadoras eram no sentido de utilização de tecnologias de tratamento de fim de linha, baseadas na transferência dos poluentes, após a sua formação, de um meio para o outro, numa abordagem meramente corretiva. Esta é a principal razão porque deve ser dada atenção especial à seleção das tecnologias de fim de linha, de modo a

garantir que não se origina um novo problema ambiental, nomeadamente no que se refere à gestão dos resíduos aí obtidos.

Atualmente, procura-se a prevenção da poluição atmosférica no seu todo e de um modo sustentado. A adoção de medidas como a substituição de matérias-primas, a utilização de combustíveis menos poluentes, a reintrodução no processo de subprodutos, valorizando-os, podem ser implementadas ao longo do processo industrial com ganhos significativos para a qualidade do ar.³⁷

Uma das representações possíveis para a evolução das tecnologias ambientais pode ser a indicada na figura 3.1, consequência quer do desenvolvimento do conhecimento tecnológico e científico, quer das obrigações impostas pelos sucessivos quadros legislativos.

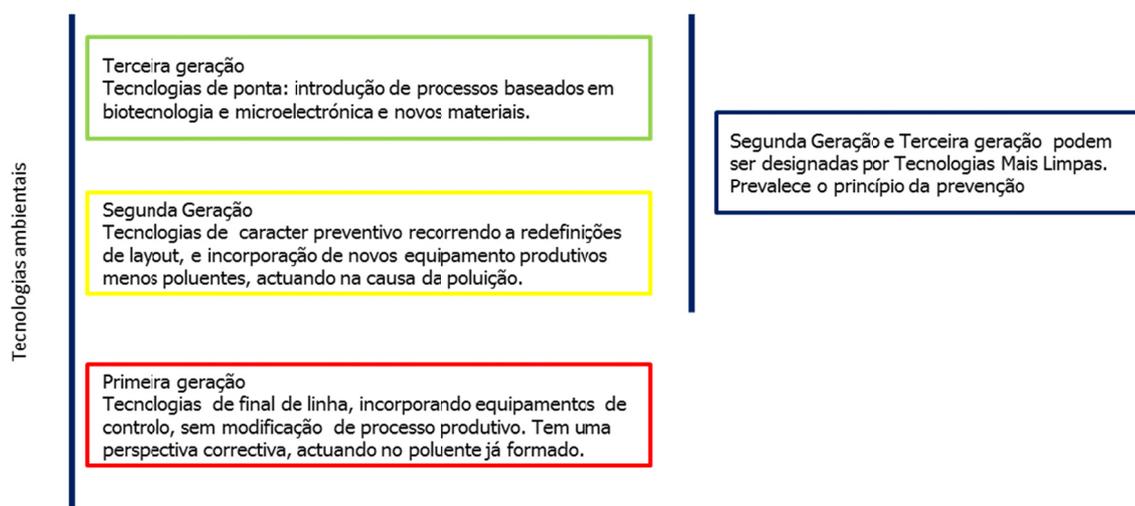


Figura 3.1 Evolução das tecnologias ambientais.

A nova Diretiva PCIP⁽³⁶⁾, transposta para direito nacional pelo Decreto-lei nº 173/2008, de 26 de agosto, redefine e estabelece a obrigatoriedade de algumas atividades industriais, sujeitas ao regime da Licença Ambiental, basearem a sua produção na implementação das Melhores Técnicas Disponíveis (atualmente o este termo faz parte do universo linguístico ambiental português).

Na aceção legal⁽³³⁾, as “MTDs referem-se à fase de desenvolvimento mais avançada e eficaz das atividades e dos respetivos modos de exploração, que demonstre a aptidão prática de técnicas específicas para constituir, em princípio, a base dos valores limite de emissão com vista a evitar e, quando tal não seja possível, a reduzir de um modo geral as emissões e o impacte no ambiente no seu todo”. As diferentes palavras devem ser apropriadamente contextualizadas, pelo que uma definição técnica é, em seguida, apresentada:

³⁷ A médio prazo são significativos, também, os ganhos económicos.

Técnicas – o modo como a instalação é projetada, construída, conservada, explorada e desativada, bem como as técnicas utilizadas no processo de produção;

Disponíveis – as técnicas desenvolvidas a uma escala que possibilite a sua aplicação no contexto do sector industrial em causa em condições económica e tecnicamente viáveis, tendo em conta os custos e os benefícios, quer essas técnicas sejam ou não utilizadas ou produzidas a nível nacional ou comunitário, desde que sejam acessíveis ao operador em condições razoáveis;

Melhores – técnicas mais eficazes para alcançar um nível geral elevado de proteção do ambiente no seu todo.

A classificação de uma MTD obriga à avaliação dos aspetos indicados no anexo IV da Diretiva n.º 2008/1/CE, e no Decreto-Lei nº 173/2008, de 26 de agosto. De modo a facilitar a adequação por parte dos países membros, a Comissão Europeia organiza a troca de informação entre especialistas de cada Estado Membro, representantes da indústria e de organizações ambientais, através do designado European IPPC Bureau. Para cada sector industrial, abrangido pela Diretiva PCIP, são produzidos os BREF's, que contêm uma compilação da informação destinada a apoiar as autoridades licenciadoras na determinação das MTDs, bem como na determinação dos valores limite de emissão a incluir numa determinada Licença Ambiental. Existem, atualmente, 33 BREF (sendo 28 correspondentes a BREF sectoriais sobre as atividades PCIP constantes no Anexo I da Diretiva e do Diploma PCIP. Existem, ainda 5 BREF's horizontais de aplicação geral em outras atividades.

Neste trabalho, são apresentadas as tecnologias ambientais aplicadas à prevenção e controlo de poluição para emissões de fontes fixas, para os poluentes primários partículas, gases, compostos halogenados e metais pesados.

O material particulado, ou partículas, é o poluente atmosférico mais comum, e cujo efeito no ambiente e saúde do Homem é dos mais estudados, como já referenciado. Em fontes fixas com combustão, as partículas podem resultar de uma combustão ineficiente, quando se utiliza combustível sólido³⁸ (quando tem esta origem são designadas por inqueimados) e em determinados sectores, sem qualquer tipo de processo de combustão, resultam do próprio processamento industrial.

Sendo um dos poluentes mais comuns, é natural que os equipamentos de captura de partículas em chaminés de fontes fixas sejam os que apresentem uma maior diversificação e desenvolvimento técnico e científico. Existe no mercado uma enorme variedade deste tipo de tecnologia, distintas pelos princípios de ação, pelas medidas construtivas e eficácia, as quais estão diretamente dependentes da dimensão da partícula a remover, da sua concentração, do caudal de escoamento das emissões e do

³⁸ Neste caso, as partículas podem ser consideradas como inqueimados.

espaço físico disponível. No quadro 3.1 indica-se a tipologia dos equipamentos e respetivo princípio de funcionamento em função da dimensão média do poluente a remover.

Quadro 3.1 Características de equipamentos de fim de linha para o poluente partículas³⁹

Equipamento	Aplicação	Descrição
Ciclones ⁴⁰	Partículas de grandes dimensões	<p>Remoção das partículas por gravidade após impacto contra as paredes do equipamento.</p> <p>Remoção mecânica a seco.</p> <p>Força atuante: centrifugação.</p> <p>Eficiência típica de remoção: 65-90% (que depende do diâmetro das partículas, densidade, e velocidade de escoamento.</p>
Electrofiltros	Partículas de pequenas dimensões e aerossóis	<p>Remoção das partículas através da utilização de um campo elétrico que as carrega positiva ou negativamente</p> <p>Propriedade atuante: ionização e precipitação.</p> <p>Eficiente para elevados caudais</p> <p>Eficiência de remoção de partículas > 0,001, 80 a 99%.</p>
Filtros de mangas	Partículas de pequenas dimensões	<p>Filtração do efluente gasoso através de um conjunto de mangas filtrantes (algodão ou teflon, consoante a temperatura de exaustão).</p> <p>Remoção mecânica a seco</p> <p>Propriedade atuante: Porosidade</p> <p>Eficiência de remoção global: 99,5%</p> <p>Eficiência de remoção de partículas 0-5 µm: 99,5%.</p>
Lavadores húmidos (torres de lavagem ou "scrubbers" a húmido)	Partículas e aerossóis; Gases de combustão CO ₂ , NO _x	<p>Remoção por impacto e absorção após passagem do efluente gasoso em contracorrente com um líquido (água ou outro).</p> <p>Propriedade atuante: Difusão, equilíbrio e transferência de massa.</p> <p>Eficiência de remoção: > 90%.</p>

³⁹ Nota: os valores aqui apresentados não devem ser utilizados para fins de dimensionamento, sendo meramente indicativos.

⁴⁰ Existem atualmente em Portugal, multiclones e ciclones de com elevada eficiência mesmo para partículas de menor dimensão, (Advanced Cyclone Systems, S. A.)

Ao contrário do que sucede para as partículas, no caso dos poluentes presentes na fração gasosa do efluente, as medidas de carácter preventivo são as preferidas pelos operadores, uma vez que os custos associados são menores quando comparados com tecnologias alternativas.

A presença de monóxido de azoto (NO) nas emissões gasosas tem origem, muitas vezes, numa combustão ineficiente, pelo que a primeira medida a tomar é a afinação do teor da razão oxigénio/combustível durante a fase da queima, permitindo não só diminuir os teores de emissão de CO, como também, em simultâneo, otimizar custos energéticos, atualmente um importante fator competitivo e diferenciador na atividade industrial.

De acordo com Gonçalves ⁽¹⁷⁾, a combustão consiste numa complexa sequência de reações químicas exotérmicas, entre o combustível, um oxidante, e uma fonte de ignição, onde a energia é libertada em forma de calor. A estequiometria da reação de combustão, indica que um excesso de ar favorece a oxidação completa do CO a CO₂.

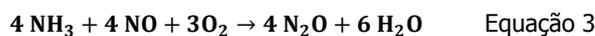
Os óxidos de azoto (NO_x) constituem um problema grave de emissão em alguns sectores industriais, como por exemplo as indústrias vidreira, cimenteira e as incineradoras. Os óxidos de azoto, com origem no processo de combustão e combustível, incluem espécies químicas como o NO, NO₂, (NO em maior teor do que NO₂) e N₂O (este último encontrado em concentrações reduzidas no ambiente, é um gás de efeito de estufa, e reage formando NO) ⁽³⁷⁾. A formação de NO_x nas fontes de combustão é um processo químico complexo, com mecanismos de formação distintos ⁽³⁸⁾. Tal como no caso do CO, é possível com base na otimização da razão ar/combustível no processo, minimizar o teor emitido de NO_x. De acordo com Gohlke ^{(39), (40)}, existindo excesso de O₂ os radicais NH_i (precursores do NO_x na zona de combustão) reagem com O₂, H e OH, formando NO (Equações 1, 1a e 1b)



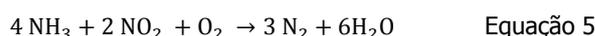
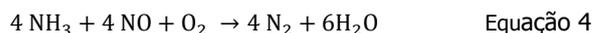
Existindo deficiência de O₂, a formação de NO é inibida, permitindo a conversão preferencial dos NH_i em N₂ ⁽⁴¹⁾ (Equação 2)



Na sequência duma exigência legislativa, cada vez mais restrita, nomeadamente nos VLEs estabelecidos para as incineradoras⁴¹, foram sendo desenvolvidas mais tecnologias de tratamento de NO_x. A eliminação do NO_x formado pode ser efetuada, por tratamento a húmido em torres de lavagem, onde se força a oxidação do NO e NO₂, com posterior absorção destas espécies em água. Como espécie oxidante pode ser usado o ozono, compostos de ferro, ou o dióxido de cloro; neste processo podem, no entanto, ocorrer a formação de nitratos e nitritos de difícil eliminação posterior. Outros métodos de tratamento de NO_x incluem os processos de redução seletiva não catalítica (RSNC) e a redução seletiva catalítica (RSC), onde se reduz o NO_x a N₂. A RSNC tem como vantagem não haver necessidade de equipamento físico de fim de linha. O princípio da técnica consiste na pulverização de amoníaco (NH₃) sobre os gases de exaustão a temperaturas adequadas conduzindo à redução do NO_x (950°C < T < 1150°C) de acordo com equação 3⁽⁴¹⁾. De acordo com Fernandes⁽⁴¹⁾ o rendimento de redução do NO_x encontra-se entre 50-75%,⁽⁴¹⁾,⁽⁴⁰⁾ sendo aplicável a qualquer tipo de forno, não necessitando de equipamento a montante. Como desvantagens, entre outras, há a eventual reação do amoníaco com outras espécies químicas podendo levar à formação de sais, bem como a possibilidade de formação de penachos acastanhados de NO₂ na chaminé. A formação de sais pode originar efeitos de deterioração de estruturas, e a formação de penachos de NO₂, tem além de impacte químico na atmosfera um impacto ambiental visível.



A RSC, por outro lado, obriga à existência de um suporte físico - um reator. A reação envolve uma mistura de catalisadores, das quais se destaca o óxido de titânio (TiO₂) e o pentóxido de vanádio (V₂O₅) num substrato metálico ou cerâmico, que permite a conversão de NO_x em água e azoto, por adição de NH₃. (vide Equações 5 e 6). A temperatura de trabalho é inferior à da RSNC, da ordem dos 150-500°C, sendo que pode apresentar um rendimento de reação até aos 95%⁽⁴⁰⁾,⁽⁴¹⁾.



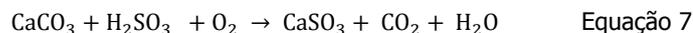
A reação principal é a indicada pela Equação 4, pois cerca de 90-95 % do NO_x está sob a forma de NO.

⁴¹ O Decreto-Lei n.º 85/2005, de 28 de Abril, estabelece o regime legal da incineração e co-incineração de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva 2000/76/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 4 de Dezembro.

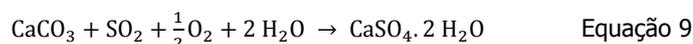
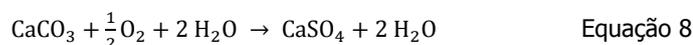
Os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) têm como principal origem, a oxidação do enxofre presente nos combustíveis⁴². Na queima, ocorre também a formação de H_2S , que em contacto com o ar da combustão se oxida. As opções para limitar a emissão de SO_x passam pela dessulfurização dos gases de exaustão⁽⁴²⁾, com a utilização de *scrubbers* húmidos, técnicas por via seca ou processos regenerativos. O princípio de atuação consiste na conversão de SO_2 a SO_3 , através da utilização de soluções neutralizantes de $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e Na_2CO_3 .

A seleção da espécie alcalina depende do custo associado, e dos materiais resultantes que, em todos os casos, devem ser previamente tratados antes de serem eventualmente colocados em aterro, ou terão de ser encaminhados para outro destino final.

As tecnologias de captura por via húmida do SO_2 com calcário/cal são as mais utilizadas, sendo preferencial a utilização de calcário por ser menos dispendioso. As reações que ocorrem na torre de absorção são em tudo similares, quer o reagente seja cal ou calcário. Neste último caso, a dessulfurização pode ser descrita através das Equações 6 e 7.



Dependendo da atmosfera da torre de lavagem, se a mesma trabalha em modo de oxidação forçada ou inibida, temos o favorecimento da reação de acordo com as equações 9, 10 (oxidação forçada) e a equação 11 (modo de oxidação inibida).



A formação de sulfato e sulfito de cálcio depende do modo de operação do lavador, assim como de outros parâmetros que controlam e determinam o rendimento das reações, como a temperatura, o pH,

⁴² A utilização de combustíveis isentos de enxofre é uma prática cada vez mais comum (GPL e gás natural), como foi apresentado na introdução deste trabalho.

a relação volumétrica líquido/gás, a razão molar de cálcio do absorvente e o enxofre presente no efluente, entre outras inerentes ao processo industrial ⁽⁴²⁾.

A lavagem do efluente gasoso com NH₃ é um processo em desenvolvimento, e uma tecnologia considerada emergente ⁽⁴²⁾. Tem um potencial de remoção de SO₂ superior a 95%, com produção menor produção de resíduos. O sulfato de amónia formado pode ser valorizado no mercado de resíduos como fertilizante após tratamento, contudo o preço pode em alguns casos não ser atrativo, o que tem limitado a aplicabilidade do processo.

Não podemos, neste ponto do trabalho, e já tendo referido as tecnologias para remoção de NO_x, deixar de falar nas técnicas mistas que permitem a dessulfurização e desnitrificação, em simultâneo, do efluente gasoso, designadas por processos de remoção combinada SO_x/NO_x (quadro 3.2). Não sendo o objetivo desenvolver em pormenor estes processos, apresenta-se no quadro 3.3, uma comparação entre os processos mistos, no que se refere a taxa de remoção de poluentes, e condições de operação.

Quadro 3.2 Condições de Operação e desempenho dos processos de dessulfurização e desnitrificação.

Parâmetros	Dessulfurização	Desnitrificação	
	Via Húmida	RSNC	RSC
Taxa de remoção de SO ₂	92-98%	--	--
Taxa de remoção de NO _x	--	50-75%	Até 95%
Temperatura de Operação	45-60°C	950-1150°C	150-500°C
Reagente	Calcário e Hidróxido de Cálcio	Amónia	Amónia com catalisadores

Fonte: Adaptado de Bastos, 2011.

Quadro 3.3 Condições de Operação e desempenho dos processos mistos de dessulfurização e desnitrificação.

Parâmetro	Processos Mistos	
	Carvão ativado	Outros processos ⁴³
Taxa de remoção de SO ₂	98 %	95 %
Taxa de remoção de NO _x	60-80 %	95 %
Temperatura de Operação	90-150°C	Variável
Reagente	--	Amónia

Fonte: Adaptado de (Bastos, 2011).

⁴³ Os dois processos aqui considerados (WSASNO_x; DESOSNO_x) são apresentados em detalhe em (Bastos, 2011) ⁽⁴²⁾

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são um de poluente atmosférico encontrado em emissões de fontes fixas, quase tão, ou mais comum que as partículas⁴⁴, sendo responsáveis por 80% da emissão global de compostos orgânicos. Os COVs podem formar-se, e ser emitidos em fontes com e sem combustão. Em fontes com combustão, os COVs, resultam muitas vezes de processos de queima incompletos, a baixas temperaturas. No caso de fontes sem combustão (fontes frias), os COVs têm origem nas matérias-primas, e aditivos orgânicos utilizados no processo industrial, como sejam colas, vernizes e tintas, as quais têm na sua constituição teores significativos em compostos orgânicos.

O grupo dos COVs comporta os designados por COVSNM (COVs Não Metânicos) e COVM (COVs Metânicos). A atual legislação já prevê um valor limite de emissão, distinto para COVSNM e COVSM no regime geral estabelecido no Anexo da Portaria nº 675, de 23 de junho. No caso de instalações abrangidas pelo Decreto-Lei nº 242/2001, de 31 de agosto, o VLE de COVs mantem-se inalterados, sendo considerados em conjunto.

No caso dos COVs, ao contrário do que ocorre para outros poluentes gasosos como o CO, SO_x e NO_x, as medidas preventivas, de otimização de processo, materiais (matérias primas e aditivos com menor teor de compostos orgânicos), otimização de curvas de tratamento térmico, já se encontram implementadas (basicamente por questões económicas da rentabilidade da empresa). Compreende-se, assim, que o operador opte por utilizar tecnologias de final de linha, quando confrontado com a ultrapassagem dos VLEs. A eliminação dos COVs após a sua formação pode ser realizada por tecnologias com princípios físico-químicos distintos, como a adsorção, e a oxidação catalítica e térmica.

Na adsorção em fase sólida, a fase mais utilizada é o carvão ativado. Este tipo de tecnologia comporta a necessidade de, na fase final do processo, regenerar a fase sólida de adsorção. A regeneração pode ser feita por distintas vias, mas implica sempre uma unidade posterior de oxidação dos COVs que foram capturados da fase sólida.

Outras tecnologias são conhecidas como sejam os processos de queima dos COVs, oxidação catalítica ou térmica, que são os mais eficientes, tendo custos variáveis função das temperaturas e concentrações do processo industrial (consultar quadro 3.4). Uma nova tecnologia baseada no tratamento biológico por biofiltração (TTBs) está em franca expansão, sendo contudo de maior aplicação na desodorização e, portanto, para teores pequenos de COVs, não sendo apropriado para o tratamento de emissões gasosas de fontes fixas.

⁴⁴ A existência por si só de regulamentação nacional e europeia específica para solventes os quais originam cerca de 25% de emissões de COVs explica a importância deste tipo de contaminante, além de precursor de poluentes secundários, inclui o metano que é, como sabemos, um Gás com Efeito de Estufa. As fontes fixas são responsáveis por 80% do valor global emitido de COVs.

Quadro 3.4 Eficácia de operação de tecnologias de tratamento de COVs.

Princípio de atuação	% Remoção	Temperatura de operação (°C)	Concentração de COVs (ppm)	Resíduos gerados
Adsorção	90-99	< 50	5000-10000	Resíduos orgânicos
Oxidação Térmica	90-98	500-1000	> 20	Produtos de combustão
Oxidação Catalítica	90-98	220-480	100-1000	
Biofiltração	80-99	10-40	< 5000	Biomassa
Absorção	90-99	Ambiente	< 1 a 10 ⁴	Efluentes líquidos

A viabilidade da aplicação industrial deste tipo de tecnologias deve ser avaliada em função quer das concentrações a tratar, quer do espaço disponível e custos de instalação e manutenção. De acordo com Schimer ⁽⁴³⁾ algumas das vantagens e desvantagens enumeradas para estas tecnologias, apresentam-se no quadro 3.5.

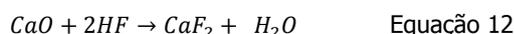
Quadro 3.5 Vantagens e desvantagens das tecnologias mais usuais de tratamento de COVs

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Oxidação térmica	Alta eficiência para misturas complexas (odores)	Baico Custo de manutenção.
Oxidação catalítica	Menor custo de exploração do que oxidação térmica; disponibilidade da tecnologia (muito usada nas refinarias)	Custo do catalisador. Risco de envenenamento catalítico
Biofiltração	Reduzido custo inicial e de exploração. Não transfere o poluente (oxida biologicamente).	Exige espaço físico elevado. Custos de manutenção elevados.
Absorção	Instalação compacta. Construção simples e baixo custo de manutenção. Pode captar partículas submicrónicas.	Elevado consumo de energia e água. Elevado custo de manutenção.
Adsorção	Capacidade de tratar solventes clorados. Remoção de baixos teores de COVs. A recuperação do solvente, pode compensar os custos de exploração.	Sensível a variações de humidade. Requer a pré-recolha de partículas.

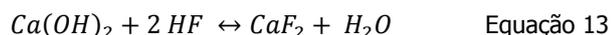
Fonte: Adaptado de (Schimer, 2008)

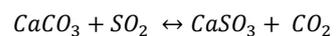
Os compostos halogenados, como HF, HCl e HBr, são poluentes com efeitos muito nocivos, quer nas infraestruturas industriais, quer no meio ambiente, tendo consequências nefastas não só à escala local, mas também regional e global. Um exemplo típico de um sector com elevadas concentrações de HF é o sector cerâmico. A formação deste tipo de poluentes decorre da composição das matérias-primas naturais, que combinada com o tratamento térmico inerente ao processo, favorece a sua libertação ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁵⁾.

Como medidas primárias de otimização do processo que permitam a mitigação da libertação de fluor, encontram-se a seleção de materiais argilosos com teor reduzido de fluor, a adição de fundentes permitindo que a vitrificação ocorra a temperaturas mais baixas, bem como ajustes nas curvas de tratamento térmico. Ainda indicada como medida primária de acordo com ⁽⁴¹⁾, é possível a incorporação de aditivos como CaCO₃ e dolomite CaMg(CO₃)₂, que reagem com o fluor presente nas matérias-primas (Equações 11 e 12). Deve ser dada sempre atenção ao facto de estes aditivos puderem provocar defeitos no produto final (como por exemplo eflorescências, podendo chegar a ocorrer rebentamento do produto).



As medidas de fim de linha aplicáveis a este tipo de poluente incluem processos de depuração via húmida, via seca e via semi-seca, sendo o sistema de via seca o mais divulgado ⁽⁴¹⁾. Os adsorventes mais utilizados são o CaCO₃, Na₂CO₃, CaO, NaOH, hidrogenocarbonato e carbonato de sódio (NaHCO₃ e Na₂CO₃, respetivamente). As reações que ocorrem permitem a formação de fluoreto de cálcio (CaF₂), e existindo outros poluentes na corrente gasosa como trióxido de enxofre (SO₃) e ácido clorídrico (HCl), e em menor escala o dióxido de enxofre (SO₂), eles são também removidos com formação de sulfato de cálcio (CaSO₄), cloreto de cálcio (CaCl₂) e sulfito de cálcio (CaSO₃). As reações mais importantes que ocorrem são representadas em seguida:





Equação 17

Além dos custos de instalação, manutenção e exploração que são elevados, estes sistemas de tratamento originam resíduos, quer sólidos, quer líquidos, no caso de depuração via húmida os quais que devem ser tratados adequadamente, equacionando o final apropriado.

Os metais pesados, são um poluente típico de alguns sectores industriais, estando muitos deles presentes nos combustíveis utilizados, nomeadamente o chumbo (Pb), embora este tenha diminuído as suas emissões nos últimos anos.

No capítulo seguinte será abordado o tema de amostragem e caracterização de emissões de fontes fixas.

“São instrumentos da política de ambiente e do ordenamento do território:

o) A normalização e homologação de métodos e aparelhos de medida; (...)”

Artigo 27º, da Lei n.º 11/87, de 7 de abril

4 Caracterização de emissões gasosas de fontes fixas

A caracterização de emissões de fontes fixas é, como referido anteriormente, um requisito legal para os operadores abrangidos pelo DL n.º 78/2004, de 3 de abril.

A monitorização de emissões gasosas em fontes fixas abrange duas componentes complementares e ambas de importância crucial para o resultado final: a recolha (amostragem) do poluente na corrente gasosa e a sua quantificação analítica.

Do ponto de vista laboratorial o termo *amostragem* focaliza-se na recolha representativa de uma amostra numa determinada matriz. Fazendo a transposição para o contexto da área das emissões gasosas, e recorrendo à normalização existente ⁽⁴⁶⁾, ⁽⁴⁷⁾ a amostragem engloba um conjunto mais complexo de atividades que vão desde a identificação inicial do tipo de sector industrial em avaliação até à monitorização dos diferentes parâmetros físico-químicos de escoamento (designados por parâmetros auxiliares de escoamento), dos poluentes, incluindo as condições armazenamento e transporte das amostras recolhidas para quantificação analítica em laboratório. Neste capítulo estes assuntos serão abordados de forma detalhada.

Antes da publicação do DL n.º 78/2003, de 3 de abril, o autocontrolo podia ser realizado por qualquer laboratório, podendo inclusive ser realizado pelo próprio operador, desde que cumprisse as normas de ensaio. Com a publicação do referido DL, os operadores ficaram obrigados a realizar o autocontrolo das emissões de fontes fixas numa periodicidade mínima trienal, recorrendo a laboratórios com os ensaios acreditados, mesmo que abrangidos pelo regime geral. A importância da acreditação neste tipo de ensaios é facilmente compreensível. Os resultados podem conduzir a valores que coloquem em causa o ambiente e a saúde humana, bem como a conformidade legal do operador. Faz-se notar que as coimas ambientais são elevadas⁴⁵ e qualquer falha, na execução da amostragem, no cálculo e apresentação de resultados pelo laboratório, pode conduzir a conclusões erradas, com os consequentes custos que daí podem advir para as empresas.

⁴⁵ Lei n.º 50/2006 de 29 de agosto, republicada pela Lei n.º 89/2009 de 31 de agosto.

4.1 Enquadramento Normativo

Até à década de 90, a EPA era a principal fonte de publicação de normas para amostragem de emissões gasosas; contudo, a evolução das políticas comunitárias ambientais, e a globalização do mercado das emissões gasosas, obrigaram a uma harmonização das normas de referência neste sector de ensaios. A alteração mais significativa, no que se refere a esta padronização foi a publicação em 2007, das normas europeias: a norma CEN/TS 15675:2007 (E) *Air Quality: Measurement of Stationary Source Emissions: Application of EN ISO/IEC 17025:2005 to periodic measurements* e a norma EN 15259:2007 (E) *Quality: Measurement of Stationary Source Emissions: Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report*. Estas duas normas são de cumprimento obrigatório para os laboratórios acreditados para as atividades de amostragem de emissões gasosas, e pretendem conduzir a uma uniformização entre critérios e requisitos a cumprir, pelos laboratórios nacionais e europeus.⁴⁶ Em Portugal, os laboratórios de emissões gasosas, por indicação do IPAC, através da sua circular 2/2008, foram sujeitos a um período de transição de 2 anos (até 31 de outubro de 2009) para adquirem os seus procedimentos de acordo com as novas recomendações.

A norma CEN/TS 15675:2007 (E) é muito detalhada no que se refere à amostragem de emissões de fontes fixas, e à sua planificação, reforçando a competência técnica da equipa envolvida⁴⁷. Esta norma remete, por sua vez, para a norma EN 15259:2007 (E), que especifica por tipo de poluente (partículas, gases de combustão, cloretos, fluoretos, etc.), a metodologia de amostragem e determinação, assim como os requisitos a cumprir, sempre que tal seja omissos nas normas técnicas específicas do ensaio, adotadas pelo laboratório. Nesta ótica de uniformização, as normas da EPA estão a ser gradualmente substituídas pelas normas EN e ISO. Esta padronização foi reforçada pela existência de particularidades legais de legislação específica. Por exemplo, no caso de um operador abrangido pelo DL n.º 173/2008, de 26 de Agosto, é obrigatório a realização do autocontrolo por laboratório com os ensaios acreditados pelas normas europeias, e apenas na sua ausência são admitidas as normas ISO.

Atualmente existem 18 entidades / laboratórios⁴⁸ com atividades acreditadas no âmbito das emissões gasosas. Este âmbito pode abranger apenas a amostragem ou a amostragem e respetiva determinação do poluente. A quantificação do poluente pode ser realizada na própria corrente gasosa pelos designados métodos não extrativos, como adiante se focará neste capítulo, ou por métodos extrativos, onde se recolhe uma amostra representativa, e, numa fase posterior, se realiza a determinação

⁴⁶ Circular Clientes n.º2/2008, Plano de implementação dos referenciais normativos CEN/TS15675:2007 e EN15259:2007, IPAC.

⁴⁷ A preparação de uma amostragem exige além da capacidade técnica e científica do laboratório, a definição de um conjunto de metodologias, e procedimentos normalizados que cruzam também com a legislação em vigor. Por exemplo, os equipamentos de amostragem devem cumprir os requisitos do ponto 5.5 da norma de acreditação de laboratórios (NP EN ISO/IEC 17025:2005), e também do artigo 28.º do decreto-Lei 78/2003, de 3 de Abril. A equipa de trabalho deve ser tecnicamente competente para o ensaio em causa, cumprindo os requisitos do ponto 5.2 da mesma norma, e também do anexo B da CEN/TS 15675:2007 (E).

⁴⁸ <http://www.ipac.pt/pesquisa/acredita.asp>, consulta em 31 de agosto 2012.

quantitativa em laboratório com a análise do poluente acreditada. Para a componente analítica o número de laboratórios acreditados é superior, uma vez que a grande maioria das técnicas analíticas e instrumentais utilizadas são as comuns em qualquer laboratório de análise química, diferindo apenas na matriz de ensaio⁴⁹. A compatibilidade entre o método de amostragem e posterior análise é uma imposição do IPAC aos laboratórios de amostragem. É requisito a cumprir, refletido na circular IPAC 8/2009, a concessão da acreditação da atividade amostragem apenas e só quando a posterior determinação analítica é também ela acreditada, de acordo com a mesma norma técnica de ensaio, ou norma considerada compatível. Consideremos agora as diversas fases da caracterização de emissões gasosas em fontes fixas (amostragem e determinação).

A primeira etapa da amostragem é a elaboração do plano de amostragem que, de acordo com a norma CEN/TS 15675:2007, alínea b) ponto 5.4.2., é obrigatório enviar ao operador para validação. De acordo com a mesma norma, esta aprovação deverá ser também realizada pela entidade reguladora correspondente, sendo a responsabilidade pelo seu envio do próprio operador. Na preparação do plano de amostragem deve ser incluída informação relativa à unidade industrial, entre a qual a sua localização, o tipo de instalação associada à fonte fixa, a existência de plataformas de amostragem adequadas⁵⁰, a geometria da chaminé, a existência, ou não, de combustão, o tipo de combustível, e os poluentes a monitorizar⁵¹. O laboratório deve garantir a existência de recursos (humanos e materiais), definir os equipamentos que prevê utilizar, a equipa técnica que irá realizar a amostragem em campo, o responsável técnico pela amostragem e o tempo previsto para a mesma. Na figura 4.1 apresenta-se a metodologia da amostragem e determinação de poluentes em fontes fixas de acordo com a norma CEN/TS 15675:2007 (E).

⁴⁹ Entende-se por matriz de ensaio, as características físico-químicas distintas de amostras. A título de exemplo podemos referir que a matriz de ensaio de uma água de consumo é distinto de um efluente líquido, pelo que as técnicas analíticas e instrumentais para um mesmo poluente serão forçosamente distintas.

⁵⁰ A norma NP 2167:2007 define os requisitos nacionais para as chaminés, bem como plataforma e localização da toma de amostragem. O Decreto-lei 78/2004 de 3 de Abril no artigo 32º, define as normas relativas à construção de chaminés, e reforçado pelo Anexo A da norma EN 15259:2007 (E).

⁵¹ Consultar Anexo 1 onde se apresenta impresso de modelo para recolha deste tipo de informação.

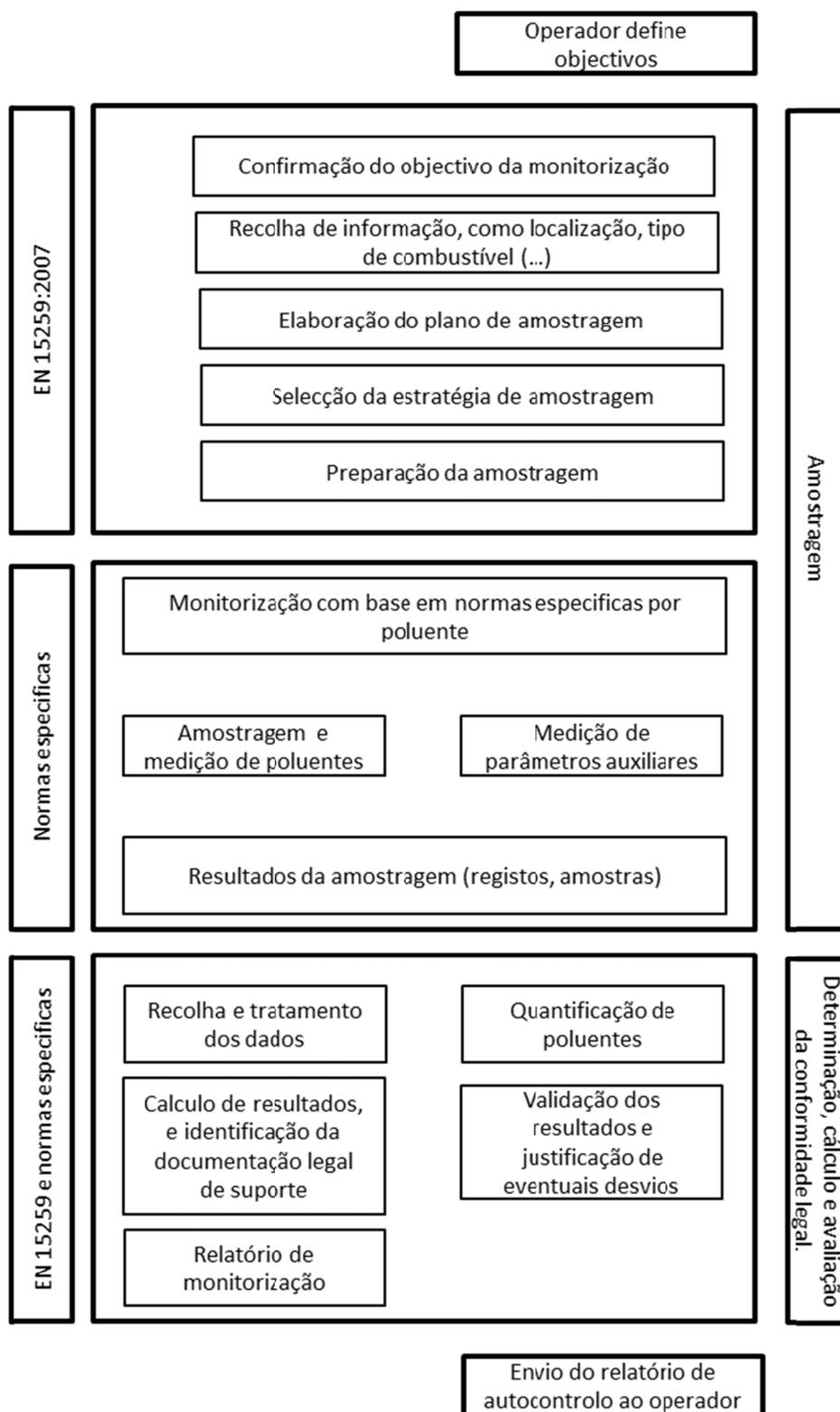


Figura 4.1 Metodologia para a amostragem e determinação de poluentes em emissões gasosas de fontes fixas (fonte: adaptado da norma CEN/TS 15675:2007 (E)).

O aspeto mais importante quando se realiza qualquer amostragem é a representatividade da amostra. No caso das emissões gasosas esta depende de fatores não controlados pelos laboratórios, tais como: natureza da fonte, características do escoamento, geometria da chaminé, e localização das tomas e das próprias condições de amostragem, nomeadamente quando se prevê a recolha de material particulado. Todos estes aspetos se encontram abrangidos por procedimentos descritos em normas de referência.

Na prática industrial a representatividade da amostra de fluxo gasoso pode ser difícil de obter, nomeadamente devido a parâmetros como a natureza do funcionamento da fonte (se contínua, descontínua ou cíclica), as dimensões da conduta ou a configuração da própria conduta. Por exemplo no caso de uma fonte com funcionamento cíclico é aconselhado que a amostra recolhida corresponda a, pelo menos, um ciclo completo de funcionamento.

A geometria da chaminé, de acordo com o DL nº 78/2004, de 3 de abril, deve obedecer ao estipulado na norma NP 2167:2007 ⁽⁴⁸⁾. Esta norma indica os requisitos para a colocação das tomas de amostragem⁵² nas condutas, bem como condições de segurança exigidas para a plataforma e respetivo acesso (todos estes requisitos são da responsabilidade do operador).

As chaminés devem ser preferencialmente de secção circular, e verticais. A secção de amostragem, onde se encontram as tomas de amostragem, deve localizar-se numa zona reta, em que as características do escoamento sejam uniformes e isentas de turbulência⁵³. As tomas devem situar-se a pelo menos cinco diâmetros hidráulicos⁵⁴ a montante do plano de amostragem, e a dois diâmetros hidráulicos a jusante, tal como apresentado na figura 4.2 (a).⁵⁵ A figura 4.2 (b) permite visualizar as tomas de amostragem.

⁵² A toma de amostragem é um termo referido na normalização de referência, e consiste num orifício com dimensões universais, onde são introduzidas as sondas de amostragem.

⁵³ Uma das determinações preliminares de amostragem em campo, como veremos é a verificação da ausência de fluxo ciclónico.

⁵⁴ Diâmetro hidráulico é a dimensão característica de uma secção transversal da conduta definida pela razão entre o quádruplo da área da conduta e o seu perímetro. No caso de condutas circulares o diâmetro hidráulico é igual ao diâmetro da conduta.

⁵⁵ O referencial EPA, especificamente a norma EPA 1:2000 é mais permissiva, permitindo que a amostragem seja realizada numa toma colocada a 2 diâmetros a montante e 1/2 diâmetro a jusante.

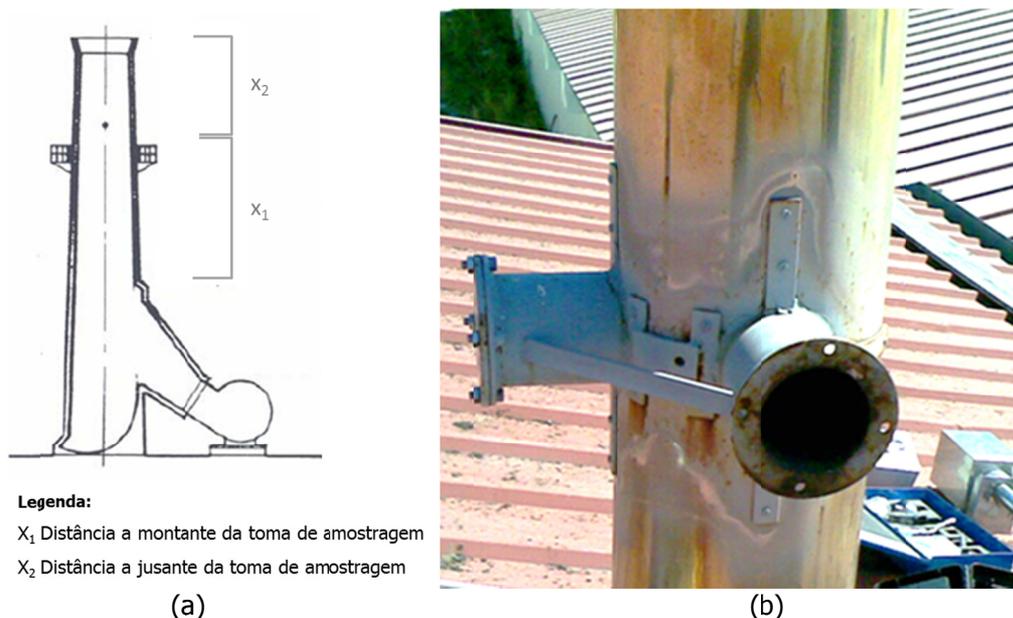


Figura 4.2 Tomas de amostragem (a) Esquema da localização da toma de amostragem (fonte: NP 2167:2007) (b) Chaminé com duas tomas de amostragem, desfasadas de 90°.

O número de tomas é também importante, pois garante que toda a área de escoamento seja avaliada. Para condutas circulares o número de tomas de amostragem é função do seu diâmetro. No caso de fontes fixas com diâmetro inferior a 0,35 m, é necessário a existência de uma só toma de amostragem. No entanto, para chaminés de diâmetro superior a 0,35 m é obrigatório a existência de duas tomas de amostragem, desfasadas de 90°. Para chaminés de grande dimensão (diâmetro > 3,0 m) terão de existir quatro tomas de amostragem, desfasadas de 90° entre si. Sempre que o número de tomas de amostragem não se encontra de acordo com o definido pela norma, este facto é reportado no relatório final como se tratando de um desvio à norma. Para condutas retangulares o número de tomas encontra-se definido na mesma norma, sendo neste caso função da área da conduta.

Estando expostos os requisitos ao nível da geometria e características construtivas das chaminés, é importante expor, nesta fase, as condições necessárias no que se refere ao número de pontos a monitorizar por secção de amostragem, permitindo a melhor representatividade possível. Este aspeto é transversal a todos os procedimentos de amostragem.

Nos quadros 4.1 e 4.2 apresentam-se o número mínimo de pontos de medição para condutas circulares e retangulares, respetivamente.

Quadro 4.1 Número mínimo de pontos de amostragem para fontes de conduta circular.

Área de Escoamento (m ²)	Diâmetro da conduta (m)	Número mínimo de pontos
< 0.1	<0.35	1
0.1 a 1.0	0.35 a 1.1	4
1.1 a 2.0	> 1.1 a 1.6	8
> 2.0	> 1.6	Pelo menos 12 ou 4 por m ²

Adaptado de Norma EN 15259:2007 (E) ⁽⁴⁶⁾**Quadro 4.2** Número mínimo de pontos de amostragem para fontes de conduta retangular.

Área de Escoamento (m ²)	Número mínimo de divisões por lado	Número mínimo de pontos
< 0.1	--	1
0.1 a 1.0	2	4
1.1 a 2.0	3	9
> 2.0	> 3	Pelo menos 12 ou 4 por m ²

Adaptado de Norma EN 15259:2007 (E) ⁽⁴⁶⁾

Para além do cumprimento do número mínimo de pontos há que garantir, em simultâneo, que as medições são realizadas a, pelo menos, 5 cm da parede da chaminé, ou a uma distância correspondente a 3% do diâmetro da chaminé minimizando a influência da parede da chaminé no fluxo de escoamento ⁽⁴⁶⁾.

A representatividade da amostra depende das características de homogeneidade do fluxo gasoso. Esta homogeneidade é assegurada pela verificação, nas determinações preliminares à amostragem, das seguintes condições⁵⁶

- ausência de fluxo ciclónico⁵⁷;
- desvio máximo de 5% no perfil de temperatura relativo ao valor médio;

⁵⁶ Caso alguma destas condições se verificar, a amostragem não poderá ser realizada sob o âmbito da acreditação.

⁵⁷ Na maioria das fontes fixas a direção do escoamento é paralela à parede da conduta. Contudo podem existir zonas com escoamento ciclónico, que deve ser evitado. Para tal o ângulo de escoamento, determinado recorrendo à manipulação do Tubo de Pitot, no seio do fluxo gasosos e realizando leituras de pressão diferencial para todos os pontos de amostragem selecionados. Os ângulos devem ser todos inferiores a 15°.

- razão de 3:1 entre a maior e a menor velocidade medidas;
- valor da velocidade em cada ponto não divergir mais do que 5% do valor médio;
- variação da concentração de poluentes ao longo do plano de amostragem não pode ser superior a 15%.

Os requisitos indicados anteriormente permitem que o ensaio seja realizado com as melhores condições de homogeneidade possível. Para reforçar esta homogeneidade, além das condições anteriores, a amostragem deve ser realizada recorrendo ao descrito no anexo D (normativo) da norma EN 15259:2007, que apresenta uma grelha de localização espacial dos pontos de amostragem ⁽⁴⁶⁾. Esta distribuição espacial no plano de amostragem depende, mais uma vez, da geometria da chaminé, e pode ser programada em alguns dos atuais equipamentos de amostragem, através da utilização de, e.g., amostradores isocinéticos.

Os requisitos gerais de amostragem, definidos pelas normas CEN/TS 15675:2007 (E) e EN 15259:2007, estão harmonizados para todos os laboratórios, mas no que se refere à amostragem e determinação de parâmetros auxiliares⁵⁸ e poluentes, os documentos normativos não são ainda concordantes. Nos quadros 4.3 e 4.3a indicam-se as normas possíveis de ser seguidas pelos laboratórios de amostragem de emissões de fontes fixas⁵⁹.

⁵⁸ Incluem-se na designação de parâmetro auxiliares as medições da temperatura (ambiente e de exaustão), a pressão (ambiente e de exaustão), o O₂, a Humidade, a Velocidade de escoamento. Esta mesma designação de parâmetros auxiliares será a utilizada no tratamento de dados no Capítulo 5.

⁵⁹ Algumas destas normas de ensaio são as mencionadas no regulamento PRTR.

Quadro 4.3 Normas de ensaio por poluente, e referência legal (se aplicável).

Metodos não Extractivos (MNE)		
Poluente / Ensaio	Norma	Referência legal
CO, (NO+NO ₂), O ₂ MNE	EPA 3A:2008 EPA 10: 2006 ISO 12039:2001 EN 15058: 2004	Não aplicável
CO ₂ / Determinação MNE	EPA 3A /1990 EPA3B / 2000 ISO 12039:2001	Não aplicável
SO ₂ /Determinação MNE	EPA 6C: 2008 ISO 7935:1992 NP 4353:1998 EN 14791:2005	Guia EPER / PRTR
NO _x (NO e NO ₂) / Determinação MNE	EPA 7E: 2009 ISO 11564:1998 ISO 10849:1996 EN 14792:2005	Guia EPER / PRTR
O ₂ / Determinação MNE	EN 14789:2005	Não aplicável
H ₂ S / Determinação ME	EPA 11:1996 NP 4340:1998	Não aplicável Guia EPER / PRTR
COVs MNE	EPA 25A: 2000 EPA 18: 2000 EN 12619:1999 EN 13526:2001	Decreto-lei nº242/2001, de 31 de Agosto Guia EPER / PRTR Decreto-lei nº242/2001, de 31 de Agosto Guia EPER / PRTR
Metodos Extractivos (ME)		
Poluente / Ensaio	Norma	Referência legal
Partículas / Amostragem e determinação ME	EPA5:2000 EPA 17:2000	Não aplicável
	ISO 9096:2003 ISO 12141:2002 EN 13284-1:2001	Guia EPER / PRTR
HCL ME	EPA 26:2000 EPA 26A:2000	Não aplicável
	EN 1911:2010	Guia EPER / PRTR
HF ME	EPA 13B/2000 EPA 13A/2000	Não aplicável
	ISO 15713:2006	Guia EPER / PRTR
HBr ME	EPA 26:2000 EPA 26A:2000	Não aplicável
COVNM ME	EN 13649:201	Guia EPER / PRTR
Metais pesados ME	EPA 29:2000	Não aplicável
	EN 14385:2004	Guia EPER / PRTR
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)	ISO 11338-1:2003	Guia EPER / PRTR
Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) Dibenzo-p-furanos policlorados (PCDF)	EN 1948-1 -3:2006	Guia EPER / PRTR

Quadro 4.3 a Normas de ensaio para determinação dos parâmetros físicos do escoamento.

Parâmetros físicos do escoamento	Norma
Velocidade do efluente (m/s)	EPA 2: 2000 NP ISO 10780:1994
Humidade do efluente (kmol/kmol)	EPA 4:2000 EN 14790:2005
Temperatura de exaustão (K)	NP ISO 10780:1994
Pressão de exaustão (hPa)	

Nos quadros 4.3 são citados dois tipos de métodos de amostragem, designados por métodos extrativos (ME) e métodos não extrativos (MNE). De acordo com a norma NP ISO 10396:1998⁽⁴⁹⁾, a amostragem por MNE é confinada à corrente gasosa na conduta, não envolvendo a recolha de amostra, sendo a determinação do poluente realizado *in situ*. A amostragem por ME, inclui a extração de uma amostra gasosa através de um sistema de amostragem que constituirá a amostra a analisar em laboratório.

Na figura 4.3 apresenta-se um esquema de um sistema analítico de amostragem. É constituído pelos seguintes elementos: um sistema de amostragem, cuja finalidade é retirar, continuamente uma amostra da corrente gasosa, e um sistema de análise, constituída por um detetor (para MNE) ou um sistema de recolha e acondicionamento da amostra (para ME). Todos os sistemas devem ser equipados com uma linha de aquecimento, que previna a condensação do fluxo gasoso da fonte até ao detetor ou sistema de recolha⁶⁰.

⁶⁰ Este aspeto é fundamental no caso de fontes com temperaturas de exaustão superiores à temperatura ambiente.

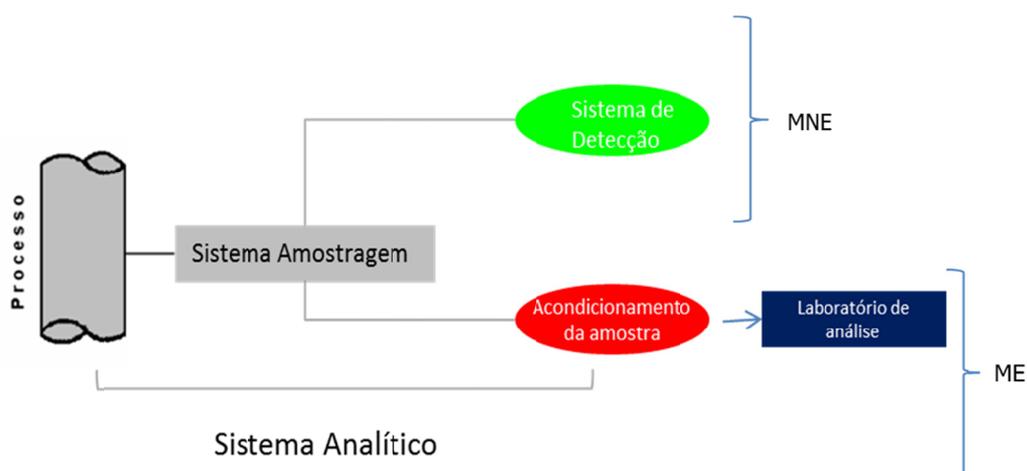


Figura 4.3 Representação esquemática de um sistema analítico de amostragem, identificando os métodos não extrativos (MNE) e métodos extrativos (ME).

Os princípios analíticos subjacentes aos MNE (medição *in situ*), dependem do poluente a quantificar, da sua concentração, e do sistema de medição adotado. Podem ser utilizados equipamentos baseados em princípios analíticos diferentes, desde que cumpram as características especificadas nas normas de ensaio. Nas medições pontuais⁶¹ de gases de combustão os sistemas de amostragem e detecção, são designados por analisadores de gás, sendo este o termo usado neste trabalho (*vide* figura 4.4).

O analisador de gás é constituído por uma sonda com material filtrante na extremidade, uma linha de amostragem aquecida, uma bomba de amostragem para aspiração do fluxo de gás, e as células de medição (figura 4.4).

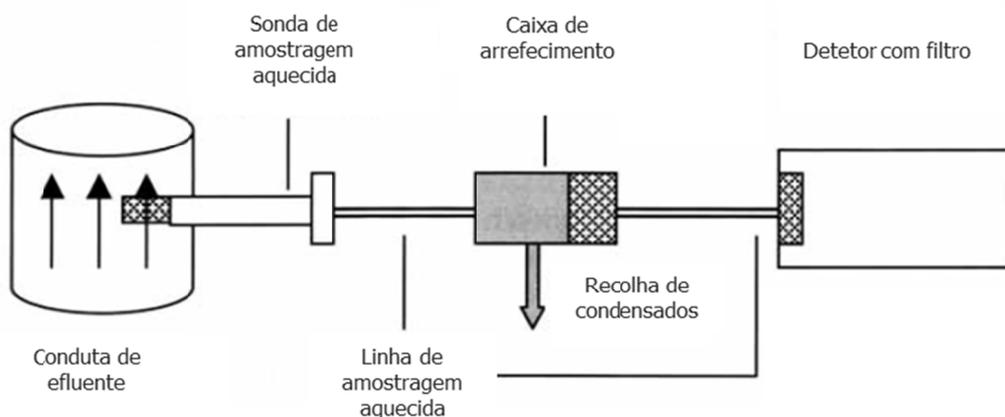
⁶¹ Nas medições em contínuo os analisadores têm princípios de funcionamento muito diferentes dos analisadores de gases pontuais, sendo designados por CEM, do inglês *Continuous Emissions Monitors*.



Legenda:

- 1: Sonda de recolha com meio filtrante
- 2: Punho Aquecido
- 3: Linha de amostragem aquecida
- 4: Caixa que suporta a bomba de amostragem, e células de medição.

(a)



(b)

Figura 4.4 Analisador de gases (a) fotografia de um analisador de gases; b) Esquema de amostragem por MNE com um analisador pontual de gases (fonte: Manual de Instrução do analisador marca TESTO, modelo 350 XL)

No quadro 4.4. são indicadas as normas de amostragem e medição para cada poluente e parâmetro auxiliar, onde se apresenta o princípio analítico e a gama de aplicação definidas nas normas de ensaio.

Da análise do quadro podemos verificar que a norma NP ISO 10396:1998 ⁽⁴⁹⁾ é uma norma de amostragem de gases para MNE e ME. Constata-se, ainda, que a técnica eletroquímica (condutividade elétrica) é a mais utilizada para as medições diretas da concentração de gases de combustão. O seu baixo custo inicial, um custo de calibração⁶² acessível, e um tempo de vida médio de 2-3 anos para

⁶² A calibração periódica de todos os equipamentos de amostragem é requisito normativo da NP EN ISO/IEC 17025:2005. O custo das calibrações, padrões de referência para verificações em campo, é certamente aquele com maior peso no custo total de um laboratório acreditado.

alguns sensores⁶³ fazem desta a técnica mais comum entre os laboratórios de amostragem. O princípio de funcionamento das células eletroquímicas baseia-se na proporcionalidade da diferença de potencial gerada entre dois elétrodos e a concentração do poluente a quantificar. Os sensores são constituídos por uma solução aquosa de eletrólito onde se encontram mergulhados os elétrodos, aos quais é aplicado um campo elétrico. Os sensores são selados com uma membrana permeável ao gás. Os elétrodos podem ser constituídos por platina, ouro ou prata, em função das suas propriedades catalíticas.

Quadro 4.4 Normas de referência, técnicas analíticas e gamas de aplicação para gases de combustão e O₂

Parâmetro	Norma Amostragem	Norma Medição	Técnica analítica	Gama de Aplicação
CO / CO ₂	NP ISO 10396:1998	ISO 12039:2011 (50)	Espectrometria de infravermelho não dispersivo (NDIR) ⁶⁴	CO ₂ <25% volumétrica CO: 6-62500mg/m ³
CO		ISO 12039:2011	Condutividade elétrica	20-4000 mg/m ³
O ₂		ISO 12039:2011	Condutividade elétrica	< 25 % volumétrica
			Método do Óxido de Zircónio ⁶⁵	
			Paramagnetismo ⁶⁶	
SO ₂	ISO 7935:1998 (51)	Condutividade elétrica	até 8 g/m ³	

⁶³ O tempo de vida das células depende essencialmente de uma manutenção cuidada e adequada dos equipamentos e acessórios, principalmente a limpeza em atmosfera não contaminada após a monitorização de fontes com concentrações elevadas de poluentes.

⁶⁴ O princípio do IV-NDIR será detalhado mais adiante neste trabalho, quando se referir a medição de CO₂.

⁶⁵ O método baseado na célula de zircónio, usa um sensor de ítrio/óxido de zircónio, associado a dois elétrodos de platina porosos. A altas temperaturas (> 600 °C) a célula torna-se permeável ao oxigénio, criando um fluxo de iónico, que origina uma diferença de potencial entre os elétrodos, a qual é proporcional ao teor de oxigénio ⁽⁵⁰⁾. Este método tem como interferências negativas a presença de monóxido de carbono e hidrocarbonetos.

⁶⁶ O princípio de quantificação neste método, baseia-se nas características paramagnéticas do oxigénio o qual é fortemente atraído por um campo magnético. Podem ser utilizadas três técnicas que se encontram descritas, quer na norma de referência ⁽⁵⁰⁾, quer em literatura especializada ⁽¹²⁸⁾. Este método é altamente seletivo ao oxigénio.

Parâmetro	Norma Amostragem	Norma Medição	Técnica analítica	Gama de Aplicação
NO _x		ISO 10849:1996 (52)	Quimiluminescência ⁶⁷	10-20 000 mg/m ³
			Espectrometria de infravermelho não dispersiva (NDIR)	< 200 mg/ m ³
			Espectrometria de ultravioleta não dispersiva (NDUV) ⁶⁸	< 200 mg/ m ³
			Espectrometria de absorção ótica diferencial (DOAS) ⁶⁹	< 150 mg/ m ³

No caso da medição de oxigénio o sensor é constituído por um eléctrodo onde a espécie redutora é o chumbo (Pb), que se oxida a dióxido de chumbo (PbO₂) de acordo com as reações representadas pelas Equações 18 a 20. É apresentada na figura 4.5 uma representação esquemática da estrutura dum sensor eletroquímico para medição de O₂.

⁶⁷ A quantificação de espécies químicas por quimiluminescência, é baseada nas reações entre espécies com emissão de luz (fotões). A quantificação é possível, pois a intensidade de emissão é função da concentração das espécies envolvidas na reação (128).

⁶⁸ A espectrometria de UV baseia-se na quantificação da transmitância ou absorvância de espécies químicas que por ação de emissão nesta zona do espectro, ficam sujeitas a transições entre níveis de energia eletrónicos. O regresso ao estado fundamental, ocorre com emissão de fotões. No caso do NO, o comprimento de onda típico é 226 nm. Esta técnica está sujeita a interferências resultantes da presença de SO₂ na corrente gasosa.

⁶⁹ DOAS do inglês "Differential optical absorption spectroscopy". Este é um outro método baseado no princípio de UV. Neste caso é medida toda a absorvância na banda 200 nm a 2000 nm. O espetro assim obtido é comparado com o espetro base, e matematicamente calculada a absorvância diferencial.

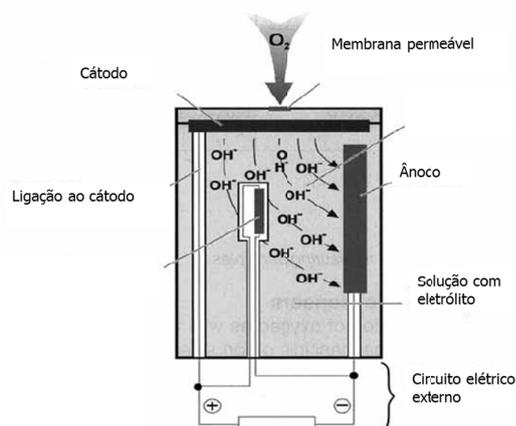
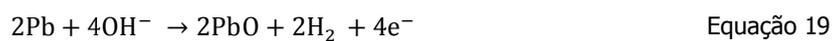


Figura 4.5 Esquema de funcionamento da célula eletroquímica de O_2 ⁽⁵³⁾.



Na medição de monóxido de carbono, por princípio eletroquímico, a reação anódica resulta na formação de dióxido de carbono, sendo o componente oxidado, o próprio monóxido de carbono, de acordo com as reações representada pelas Equações 21 e 22 ⁽⁵³⁾.



A figura 4.6 ilustra um esquema do funcionamento de uma célula eletroquímica usada para a medição de monóxido de carbono.

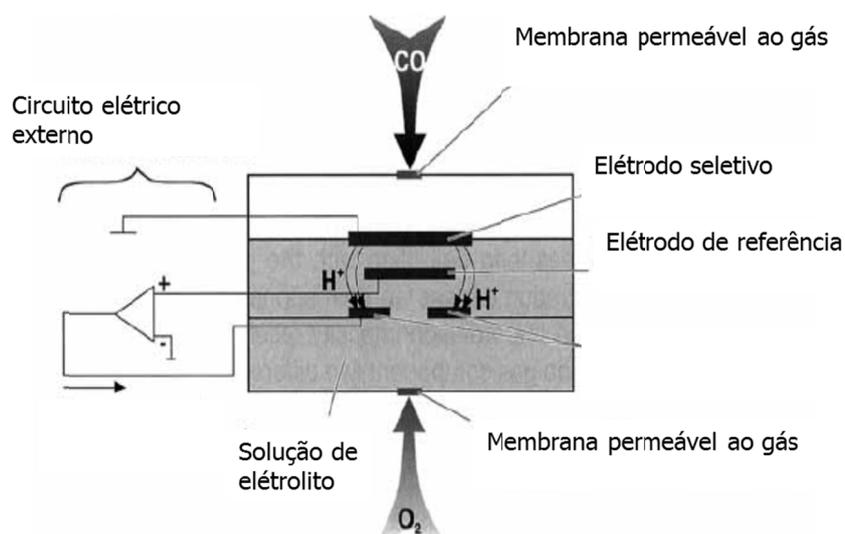


Figura 4.6 Esquema de funcionamento da célula eletroquímica de CO ⁽⁵³⁾.

A determinação do teor de CO₂, pode ser realizada diretamente na corrente gasosa ou, em alternativa, calculada por expressão teórica, em função do combustível utilizado e do teor de oxigénio medido ⁽⁵³⁾. No caso da medição, o princípio analítico recomendado é a espectrometria de infravermelho não dispersivo (IV-NDIR⁷⁰). O analisador de gás por absorção de infravermelho baseia-se nas características de absorção seletiva, a diferentes frequências na faixa de radiação infravermelha das moléculas heteroatómicas, com modos vibracionais característicos⁷¹. A seletividade ao gás a medir é conseguida limitando o espectro de radiação ao um intervalo específico para o gás a quantificar. Podem ser usadas técnicas de duplo feixe, feixe simples, ou com detetor acoplado a transformadas de Fourier. Os analisadores de CO₂ atualmente existentes no mercado têm um custo muito superior aos restantes sensores utilizados, nomeadamente os eletroquímicos, razão pela qual muitos dos laboratórios optam por não incluir a quantificação de CO₂ no âmbito da sua acreditação, apresentando os resultados deste poluente com base no método de cálculo. Na figura 4.7 apresenta-se um esquema muito simples do funcionamento de um sensor de CO₂.

⁷⁰ NDIR do inglês "Non Dispersive InfraRed".

⁷¹ A espectroscopia do infravermelho baseia-se no fato de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, correspondentes a níveis vibracionais diferentes. A radiação eletromagnética é absorvida se possuir a mesma energia de uma dessas vibrações. A molécula sofre uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração e as ligações podem vibrar de vários modos como alongação simétrica e assimétrica, deformação no plano, torção, flexão fora do plano e flexão no plano ⁽¹⁰⁹⁾.

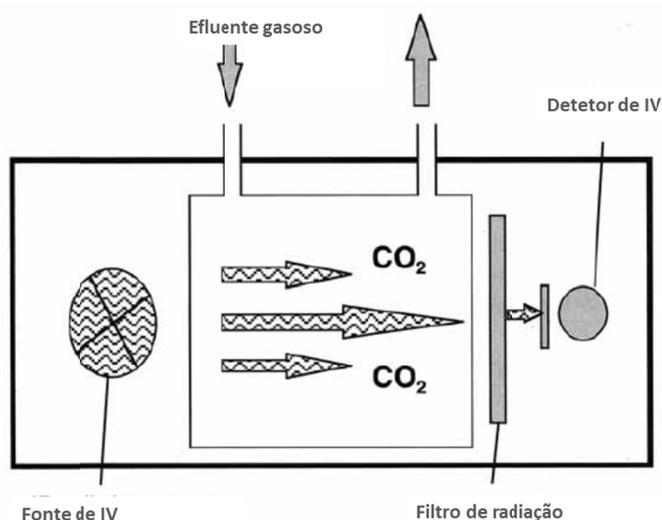


Figura 4.7 Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sensor IV-NDIR para CO₂ (fonte: Manual de Instrução do analisador TESTO 350 XL)⁽⁵³⁾.

No âmbito da acreditação os laboratórios devem cumprir, além dos requisitos da norma de acreditação para laboratório⁽⁵⁴⁾, os requisitos das normas técnicas de ensaio. Nas atuais normas de amostragem e medição encontram-se definidas quer as características dos sistemas analíticos, quer os parâmetros de desempenho do método.⁷² No quadro 4.5 apresentam-se as características dos sistemas analíticos para determinação dos poluentes referidos.

Quadro 4.5 Características de desempenho dos sistemas analíticos para determinação de CO, CO₂ e O₂, NO_x e SO₂.

Parâmetros de desempenho do sistema analítico	Valor normativo		
	CO, CO ₂ e O ₂ ⁽⁵⁰⁾	NO _x ⁽⁵²⁾	SO ₂ ⁽⁵¹⁾
Limite de deteção	< 2% ^a	< 2 ^a	< 2 ^b
Espécies interferentes (%)	< 4 ^a	< 4 ^a	< 2 ^a
Tempo de resposta (s)	< 200	< 200	---
Desvio do zero (%)	< 2 ^a	--	---
Desvio dos gases de calibração (% do valor de padrão)	< 4	--	---

a : *full scale*, b : relativo ao valor máximo de leitura

Fontes: (1) adaptado da norma ISO 12039:2001), (2) adaptado da norma ISO 10848:1996, (3) adaptado da inorma ISO 7935:1992

⁷² Citamos a título de exemplo o Anexo A, normativo, da norma ISO 12039:2001 - Stationary source emissions — Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen — Performance characteristics and calibration of automated measuring systems.

O cumprimento destas características deve ser demonstrada pelo laboratório perante a entidade acreditadora (IPAC), de modo a dar cumprimento às normas técnicas, e ao requisito 5.5. da norma NP EN ISO/IEC 17025:2005.

Os COVs são um poluente cuja monitorização se encontra abrangida por legislação específica⁷³, e que podem ocorrer em fontes fixas. Na amostragem e determinação de COVs são utilizados, preferencialmente, métodos não extrativos, tais como a técnica de ionização de chama. As normas que sustentam a amostragem e quantificação de COVs são a norma EN 12619:1999⁽⁵⁵⁾, para baixas concentrações de COVs, e a norma NP EN 13526:2009⁽⁵⁶⁾ para medições em contínuo. Estas duas normas são em tudo semelhantes entre si, sendo a principal diferença o campo de aplicação em termos de gama de concentrações. O sistema analítico consiste num sistema de amostragem e, tal como nos analisadores de gases pontuais, deve cumprir os requisitos discriminados nas duas normas de referência (vide quadro 4.6). O princípio analítico do FID consiste na determinação da corrente de ionização resultante da combustão dos compostos orgânicos na chama (figura 4.8).

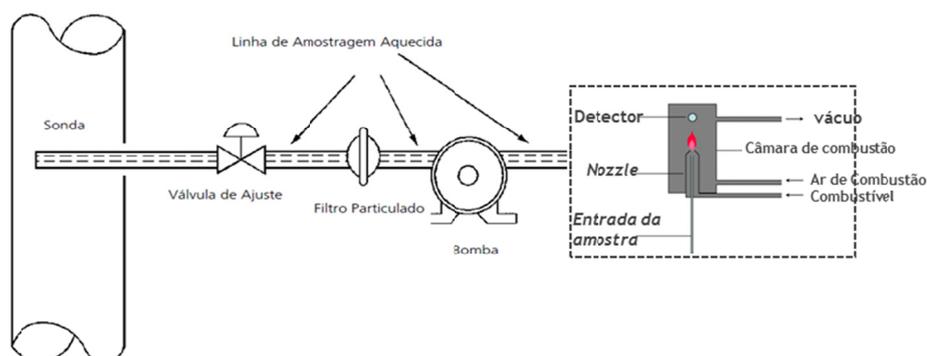


Figura 4.8 Esquema de um sistema de amostragem e medição de COVs por ionização de chama.

Para manter a chama, o FID requer um gás combustível,⁷⁴ que pode ser hidrogénio (H_2), ou mistura de hidrogénio/azoto (H_2/N_2) ou hidrogénio/hélio (H_2/He). Esta última é a mais comum, pois é mais estável e tem um carácter de menor perigosidade. Todas estas misturas têm de cumprir requisitos, nomeadamente, apresentarem um teor de compostos orgânicos inferior a 1% do VLE correspondente. Para a monitorização de compostos orgânicos voláteis é ainda necessário dispor de gás zero⁷⁵ (usualmente azoto- N_2) e gases de calibração internos (*span gas*)⁷⁶ preferencialmente com

⁷³ Decreto-Lei nº242/2001, de 31 de agosto e Decreto-Lei nº 181/2006, de 6 de setembro.

⁷⁴ Gás combustível é um gás de composição conhecida que permite manter a chama do FID.

⁷⁵ Gás zero, permite verificar a ajustar o ponto zero numa curva de calibração.

⁷⁶ *span-gas*, também denominado gás de calibração, que permite verificar um ponto numa curva de calibração, e que pode ser metano ou propano.

concentrações na gama de medição prevista. Todos os gases utilizados têm de ser certificados por entidade reconhecida pelo IPAC ou organismo homólogo europeu.

Na figura 4.9 apresenta-se um equipamento portátil para amostragem e medição de COVs (marca Signal, modelo FID 3030).



Legenda:

- 1: Linha Aquecida,
- 2: Sistema de Litura e Detetor FID,
- 3: Caixa de aquecimento,
- 4: Garrafas de gás combustível e *span gas*.

Figura 4.9 - Fotografia dum equipamento FID portátil (marca Signal, modelo 3030).

O anexo B da norma NP EN 13526:2009 ⁽⁵⁶⁾ indica a metodologia para a validação do método, e os valores a cumprir. No quadro 4.6 são apresentados os requisitos para os amostradores de COVs, que devem ser garantidos pelo fabricante, e validados pelo laboratório.

Quadro 4.6 Requisitos mínimos do FID (sem dispositivo de amostragem).

Características de desempenho do equipamento	Requisitos mínimos
Gama de medição ⁷⁷ (mg/m ³)	0-500
Limite de deteção ⁷⁸	5% do valor de emissão
Tempo de resposta (0-90%) ⁷⁹ (s)	Inferior a 60
Linearidade ⁸⁰	Desvio admissível: 5% do valor de emissão

(Fonte : adaptado da norma EN 13256:2009)

Os dados tratados neste trabalho resultaram da medição por métodos não extrativos para os poluentes gasosos, com sensor eletroquímico para O₂, CO, NO_x, SO₂, sensor IV-NDIR para CO₂, e FID para COVs.

Nos ME, ao contrário dos métodos não extrativos, é retirada uma amostra do efluente gasoso, para posterior determinação analítica em laboratório. A técnica analítica, usada para determinação dos teores dos poluentes pode incluir métodos instrumentais tais como a Espectroscopia de Absorção Atómica de Chama, Espectroscopia de Absorção Atómica por Câmara de Grafite, Plasma Acoplado Indutivamente, Técnica Hifenada de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC-MS⁸¹), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC⁸²), ou técnicas da química clássica como volumetria, potenciometria, gravimetria e outras. A opção por cada uma destas técnicas depende da norma de amostragem, das características de desempenho do método como sejam os limites de quantificação, que influenciam diretamente os resultados finais de concentração que vão ser comparados VLEs e com os caudais mássicos dos poluentes estabelecidos na legislação.

⁷⁷ Entende-se por gama de medição o conjunto de valores para uma mesuranda (valor medido para uma grandeza) para o qual o erro do instrumento se deve manter dentro dos limites especificados.

⁷⁸ Limite de deteção é a concentração mínima de uma substância, para a qual um determinado equipamento produz uma resposta observável.

⁷⁹ O tempo de resposta é o tempo que decorre entre o momento em que é produzida uma alteração e o momento em que a resposta do instrumento atinge um valor equivalente a 90% da concentração padrão.

⁸⁰ Efeito linear de resposta do instrumento, tendo por base a verificação com concentração de *span gas*, respetivamente 20%, 40% 60% e 80% do valor máximo da gama de trabalho.

⁸¹ GC-MS do inglês *Gas Chromatography–Mass Spectrometry*

⁸² HPLC do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

A extração da amostra realiza-se através da introdução de uma sonda⁸³ de amostragem na toma de amostragem (consultar figura 4.10). Associada à sonda encontra-se um tubo de Pitot tipo S,⁸⁴ para medição da pressão diferencial e um termopar tipo K para medição da temperatura de exaustão.

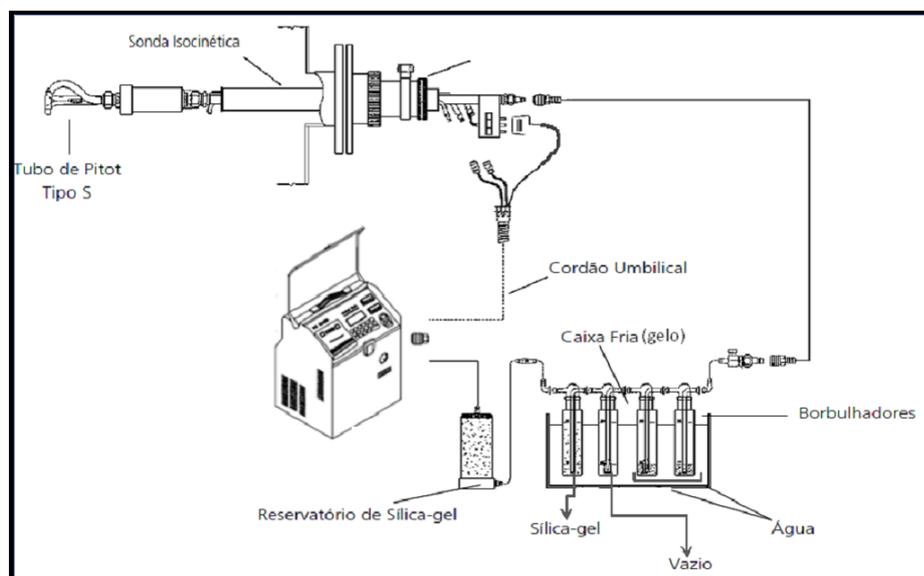


Figura 4.10 Esquema de um sistema de amostragem e recolha de amostra.

A sonda de amostragem deve ser resistente a altas temperaturas e ser constituída por material inerte ao poluente a amostrar⁸⁵. Caso se justifique, todo o sistema de amostragem deve ser aquecido exteriormente, por forma a evitar a condensação da amostra ao longo do processo de recolha. Imediatamente a montante do Pitot, encontra-se um dispositivo de filtração, constituído por um compartimento aquecido, com um porta-filtros de suporte físico ao filtro a utilizar para a retenção de partículas (figura 4.11)⁸⁶. Em seguida, o circuito de gases é encaminhado para um conjunto de borbulhadores⁸⁷ contendo água ou uma solução absorvente adequada ao poluente, colocados numa caixa térmica com banho de gelo para facilitar condensação da amostra. Esta unidade (chamado *kit* de

⁸³ Deve ser tido em conta o material constituinte das sondas de amostragem que devem ser inertes relativamente ao poluente a amostrar.

⁸⁴ Em chaminés de dimensão pequena (diâmetro < 0.15 m) deve ser considerada a hipótese de utilizar um tubo de Pitot tipo L de modo a perturbar o menos possível o escoamento gasoso.

⁸⁵ É comum a utilização de sondas de titânio e bocais de titânio, devido à sua resistência e compatibilidade química com os compostos a amostrar.

⁸⁶ Este sistema de filtração pode encontrar-se no interior da conduta a caracterizar (*in-stack*), como pode ser visualizado na figura 4.10, ou no exterior da conduta (*out-stack*).

⁸⁷ Borbulhadores/condensadores ou do Inglês *Impingers* que funcionam como suporte físico à amostra recolhida.

amostragem⁸⁸) é então ligada a um sistema de sucção constituído por uma bomba de vácuo, válvulas de controlo de caudal, manómetro, um contador de gás, e termómetros, que no seu conjunto constitui o designado por amostrador isocinético.

Na amostragem do Hg, o sistema de amostragem é em tudo semelhante ao atrás descrito, à exceção do trem de amostragem e correspondentes soluções de absorção, que é constituído por sete borbulhadores, em vez de quatro (vide figura 4.11).

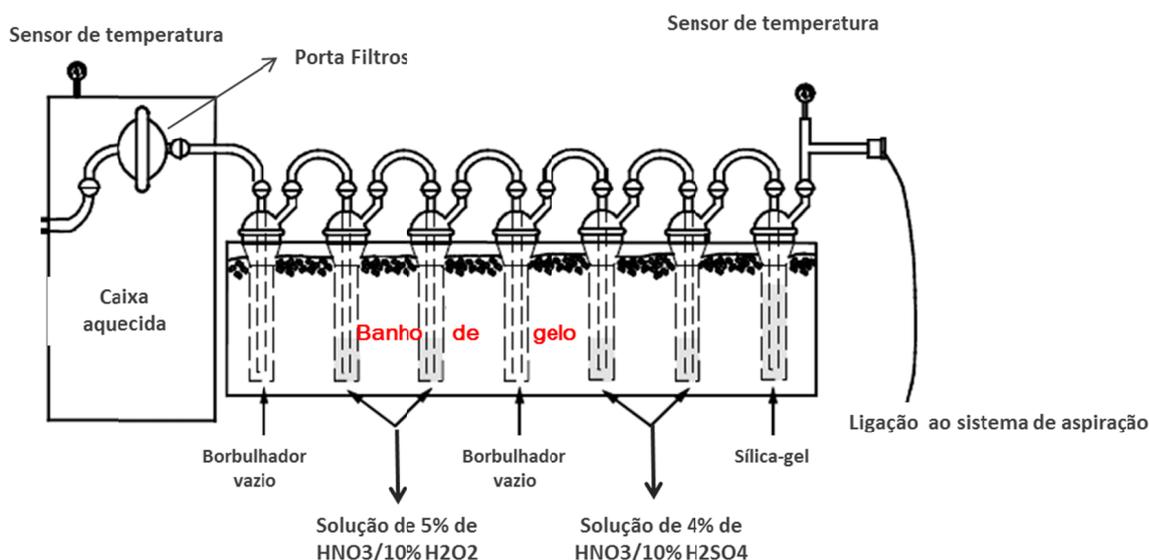


Figura 4.11 Representação esquemática da amostragem para metais pesados (incluindo Hg) (adaptado do método EPA 29:2000).

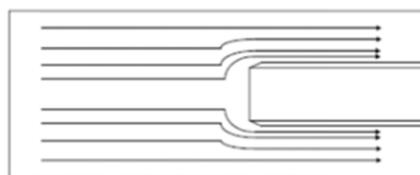
Um aspeto muito importante na amostragem por ME, é que podem ser usados para a amostragem de material particulado em simultâneo com outros poluentes, não particulados. Existem poluentes que se encontram apenas na fase gasosa do efluente, e poluentes que se encontram quer na fase gasosa (e que vão absorvidos pela solução reagente), quer na fração particulada em suspensão no efluente (e qua vão ser retidos no filtro). Sempre que seja amostrado material particulado (como por exemplo partículas, HF, HCl, HBr e metais pesados), as amostragens têm como requisito normativo que seja efetuada em condições de regime de escoamento isocinético.

As características isocinéticas no escoamento são conseguidas quando a velocidade de escoamento do fluxo gasoso é similar à velocidade de sucção na extremidade da sonda de amostragem (vide figura 4.12)

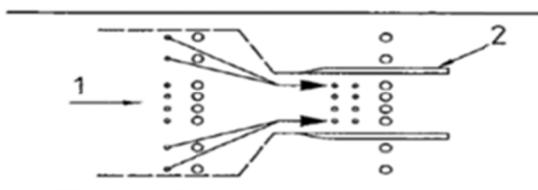
⁸⁸ Trem de amostragem é o termo definido no ponto 6.2. da norma NP EN 13284-1:2009. O trem de amostragem possui um sensor de temperatura de modo a controlar a temperatura na zona de recolha da amostra.



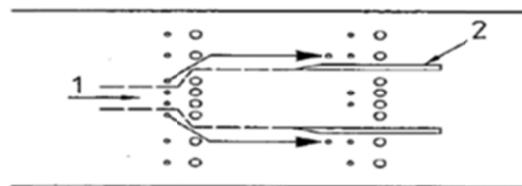
(a) Escoamento uniforme do fluxo



(b) Introdução da sonda causa perturbação no fluxo



(c) Condições 200% isocinéticas



(d) Condições 50% isocinéticas



(e) Condições 100% isocinéticas

Legenda: 1- Velocidade de Escoamento na chaminé ; 2- Bocal de amostragem ; 3- Partículas de pequena dimensão;
4- Partículas de maior dimensão

Figura 4.12 Condições de isocinetismo na amostragem de material particulado (adaptado da norma ISO 9096:2003).

Na prática, e em campo, as condições de isocinetismo são obtidas por manipulação simultânea do tubo de Pitot e da sonda de amostragem, devidamente alinhados no escoamento, bem como pela escolha adequada do bocal⁸⁹. O topo da sonda no interior da chaminé possui um bocal de diâmetro calibrado e conhecido (consultar figura 4.13), cujo objetivo é adequar a velocidade de aspiração em função da velocidade de escoamento e do volume a amostrar⁹⁰.

⁸⁹ Bocal pode também ser designado por bico de prova, ou em Inglês *nozzle*. Os bicos de prova são constituídos pelo mesmo material da sonda, e abarcam uma gama variada de diâmetros desde 4mm a 18 mm.

⁹⁰ O volume mínimo de amostragem permitido pelas normas de ensaio é de 600 litros.



Figura 4.13 – Detalhe de um bocal de amostragem

O parâmetro que permite adequar as condições isocinéticas na amostragem é o tempo de amostragem, o qual é calculado para cada amostragem pela Equação 23

$$t_a = \frac{0,6}{\pi \frac{d_n^2}{4} v_a \times 60 \times 10^{-6}} \quad \text{Equação 23}$$

onde t_a é o tempo total de amostragem (min), d_n é o diâmetro do bocal (mm) e v_a é a velocidade média do escoamento (m/s).

O tempo, assim calculado, é distribuído pelo número total de pontos, para a determinação do tempo de amostragem em cada ponto, que não deve ser inferior a 3 min. Deste modo fica garantido o escoamento isocinético e o volume mínimo de amostragem de 600 litros. O intervalo admissível para a taxa de isocinetismo⁹¹ pode variar de 90-100% para o referencial EPA (normas EPA 5 e EPA 7), ou 95-115%, para os referenciais ISO e EN.

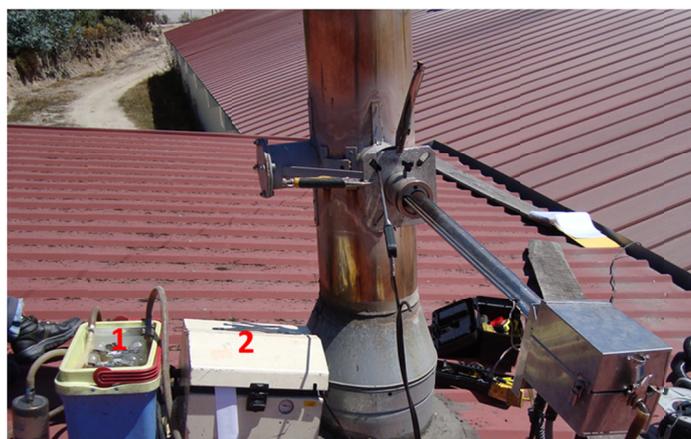
Na figura 4.14 pode ser visualizado o conjunto de equipamentos que constituem o sistema de amostragem e medição anteriormente apresentado de um modo esquemático (de referir que esta chaminé não tem as condições de segurança estipuladas pela norma NP 2167:2007)

⁹¹ % Isocinetismo é dada pela razão entre velocidade de escoamento do efluente e a velocidade de sucção.



Legenda:

- 1 – Sonda de amostragem
- 2 – Amostrador isocinético
- 3 – Analisador de gases



Legenda:

- 1 – Trem de amostragem
- 2 – Amostrador isocinético

Figura 4.14 Vista em contexto real de um sistema portátil de amostragem pontual de emissões gasosas.

Previamente à amostragem há um conjunto de tarefas e procedimentos a desenvolver em laboratório, das quais se destacam a taragem dos filtros para determinação de partículas, a preparação de soluções de absorção, limpeza e preparação⁹² do material envolvido, prevenindo a contaminação do mesmo, assim como a verificação dos equipamentos de amostragem.

Nos quadros 4.7, 4.8 e 4.9 estão indicados os requisitos mínimos de qualidade dos diferentes materiais, consumíveis e reagentes, e seus requisitos normativos, sempre que aplicável.

⁹² Os recipientes de recolha de amostra dependem também do poluente a quantificar, sendo aconselhado PTE no caso de amostragem e determinação de fluoretos, e não vidro.

Quadro 4.7 Requisitos de qualidade dos consumíveis utilizados na amostragem de emissões de fontes fixas.

Material	Requisitos mínimos
Filtros de Fibra de Vidro ⁹³	Eficiência > 99,5 % para partículas de diâmetro médio de 0,3 µm
Sílica Gel exsicante	Granulometria 6 a 16 <i>mesh</i> ⁹⁴
Água desionizada e destilada	Tipo 3 ASTM D 1193-77, com condutividade < 10 µSm ⁻¹
Acetona Analítica	Resíduo seco a 110° < 10 mg/L

(fonte: adaptado da norma EN 13284-1: 2009)

Quadro 4.8 Requisitos de qualidade dos equipamentos laboratoriais

Equipamento	Requisitos mínimos
Balança analítica de precisão	Resolução de 0,01 mg
Balança analítica de campo	Resolução de 0,1 g
Estufa de secagem ⁹⁵	Resolução de 1°C
Termohigrómetro ⁹⁶	Resolução temperatura de 1°C Resolução humidade relativa de 5%
Material de vidro	Material de vidro Classe A

* todos os equipamentos envolvidos nas atividades de amostragem devem ser calibrados periodicamente por entidade competente.

⁹³ Existem no mercado filtros planos e filtros designados por dedal. Ambos são passíveis de serem utilizados. Os segundos são usualmente utilizados em fontes fixas em que se prevê um teor elevado em partículas.

⁹⁴ *mesh* é uma unidade utilizada para caracterização de materiais pulverulentos em análise granulométrica equivalente ao número de malhas por área. 6 mesh corresponde a 3.36 mm e 16 mesh a 1.190 mm.

⁹⁵ A estufa de secagem permite levar a peso contante os filtros a utilizar na amostragem. Dependendo da norma em causa, as temperaturas de secagem são distintas. Um ponto é comum a todas as normas, a temperatura de secagem do filtro numa fase prévia à amostragem, é sempre superior à temperatura de secagem após a amostragem.⁽¹¹⁰⁾

⁹⁶ O termohigrómetro permite efetuar o controlo das condições ambientais no decorrer das pesagens dos filtros e reagentes.

Quadro 4.9 Soluções de absorção utilizadas na amostragem

Soluções de absorção⁹⁷ e concentrações em percentagem mássica (m/m)	Poluente / Norma
Solução de absorção de 5% HNO ₃ / 10% H ₂ O ₂	Metais pesados: Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, P, Se, Ag, Tl e Zn (EPA 29:2000) Metais Pesados: As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V (EN 14385:2004)
Solução de absorção de 4% K ₂ MnO ₄ / 10% H ₂ SO ₄ Solução de absorção de 2% K ₂ MnO ₄ / 10% H ₂ SO ₄	Mercúrio e Arsénio (EPA 29:2000) Mercúrio (EN 13211:2001)
Água isenta de fluoretos, e qualidade mínima 2, conforme EN ISO 3696:1995	HF (EPA 13A: 2000) HF (ISO 15713:2006)
Água isenta de cloretos, e qualidade mínima 2, conforme EN ISO 3696:1995	HCl (EPA 26: 2000) HCl (EN 19011:2010)
Solução de absorção de H ₂ SO ₄ 0,5 % Solução de absorção de NaOH 4%	HBr, HCl e HF (EPA 26A:2000)
Solução de lavagem de HNO ₃ 5%	Solução de lavagem de material no final da amostragem ⁹⁸

⁹⁷ Todas as soluções de absorção devem ser preparadas de fresco, preferencialmente na véspera da amostragem, e no caso da solução de permanganato de potássio, deve ser resguardada da luz, para prevenir a formação de MnO₂.

⁹⁸ As perdas de material podem ser significativas, se não existirem boas práticas de limpeza da sonda, porta filtros e restantes ligações ⁽⁹⁴⁾

4.2 Amostragem em campo

O primeiro passo no processo de amostragem em campo é a confirmação dos dados do plano de amostragem como seja a geometria da chaminé e as características da toma. Devem ser medidas e confirmadas as distâncias a montante e jusante da toma de amostragem à perturbação mais próxima, assim como a altura da chaminé, e o diâmetro ou lado(s) da chaminé⁹⁹. Caso o cliente tenha facultado estes dados, estas medições servirão de confirmação.

Antes de iniciar a amostragem, propriamente dita, é necessário ainda proceder à verificação de todos os equipamentos analíticos envolvidos, bem como confirmar a ausência de fugas na linha de amostragem. Estas ações são realizadas antes e depois de cada ensaio.¹⁰⁰

Os analisadores de gases são verificados com gases padrão certificados, na gama de concentrações prevista (a incerteza associada a esta concentração deve ser inferior igual a 2% do valor da concentração¹⁰¹). Verifica-se também o gás zero e o *span gas*. Entre a verificação e a medição dos poluentes na conduta o equipamento não deve ser desligado; caso contrário, a verificação deverá ser novamente iniciada. Todos os valores das verificações e eventuais ajustes (sempre desaconselháveis, mas que poderão ser necessários) devem ser devidamente registados.

Para se iniciar a amostragem devem ser realizadas determinações preliminares que obrigam às seguintes medições e verificações (a ordem descrita não é relevante):

- a) Verificação das condições de homogeneidade do fluxo (ausência de fluxo ciclónico),
- b) Determinação do ângulo e velocidade de escoamento,¹⁰²
- c) Medição da percentagem volumétrica de O₂ e CO₂,
- d) Medição da temperatura, pressão e velocidade de escoamento,
- e) Determinação da humidade do fluxo gasoso (que pode ser feita por medição direta, ou por gravimetria).

Após as medições preliminares, poder-se-á dar início à amostragem e quantificação dos poluentes em estudo, devendo ter em conta o regime de funcionamento do processo e da fonte, ie se é contínuo,

⁹⁹ Podendo parecer de menor importância, a medição do diâmetro ou dos lados da chaminé, é um passo fundamental. O valor medido é utilizado para o cálculo da área de escoamento e conseqüentemente dos caudais totais e caudais por poluente, que no final serão comparados com os valores de LMM, e LMm legislados.

¹⁰⁰ As normas EPA apenas recomendam a realização do teste de fugas no final de cada ensaio, sendo no entanto de carácter obrigatório a realização antes do ensaio.

¹⁰¹ Requisito da norma NP EN ISO 17025:2005.

¹⁰² A determinação do ângulo de escoamento faz-se introduzindo a sonda com o tubo Pitot alinhado na vertical. Posteriormente roda-se a sonda 90°, afim do plano dos orifícios do tubo Pitot ficarem paralelos à corrente gasosa da conduta (ΔP é nula). Caso não se obtenha ΔP igual a zero, deve-se rodar a sonda até se obter esse valor, tendo em conta que o ângulo de escoamento terá que ser inferior a 15°⁽⁴⁶⁾.

descontínuo ou cíclico. Isto significa, por exemplo, que se a fonte em análise é uma caldeira de aquecimento, a mesma arranca e desliga de acordo com as necessidades do processo industrial, pelo que deve ser dada especial atenção a este facto, de modo a garantir que, pelo menos, o tempo de medição inclui pelo menos um ciclo completo de funcionamento. Outro exemplo são os fornos designados por intermitentes, típicos do sector cerâmico utilitário, que têm uma curva de cozedura crescente ao longo do seu ciclo. Neste caso particular, a medição dos vários poluentes deve seguir uma ordem própria, de modo a garantir que a amostragem de um dado poluente se faz à temperatura de exaustão para a qual a sua emissão é máxima.

Antes de se iniciar a amostragem têm de ser medidos os teores de O_2 e CO_2 , de forma a permitir o cálculo da massa molecular do efluente¹⁰³, possibilitando programar as condições de operação do amostrador isocinético.

Na figura 4.15 apresenta-se um fluxograma das atividades constantes da amostragem de emissões de fontes fixas.

No final da amostragem, o filtro deve ser retirado, acondicionado e devidamente identificado; as soluções de absorção devem ser transferidas para recipientes adequados, procedendo-se à lavagem com água destilada, ou solução de lavagem (consoante a norma de ensaio), de toda a linha de amostragem (sonda, bocal, borbulhadores e porta filtro). A água da lavagem é recolhida no mesmo frasco que a solução de adsorção. A solução de absorção é, por fim, enviada para o laboratório para a análise da componente analítica, acompanhada do filtro de amostragem, de um filtro branco de laboratório e duma solução de adsorção branca.

¹⁰³ A massa molecular é apresentada no relatório final nas unidades de kg/kmol de gás.

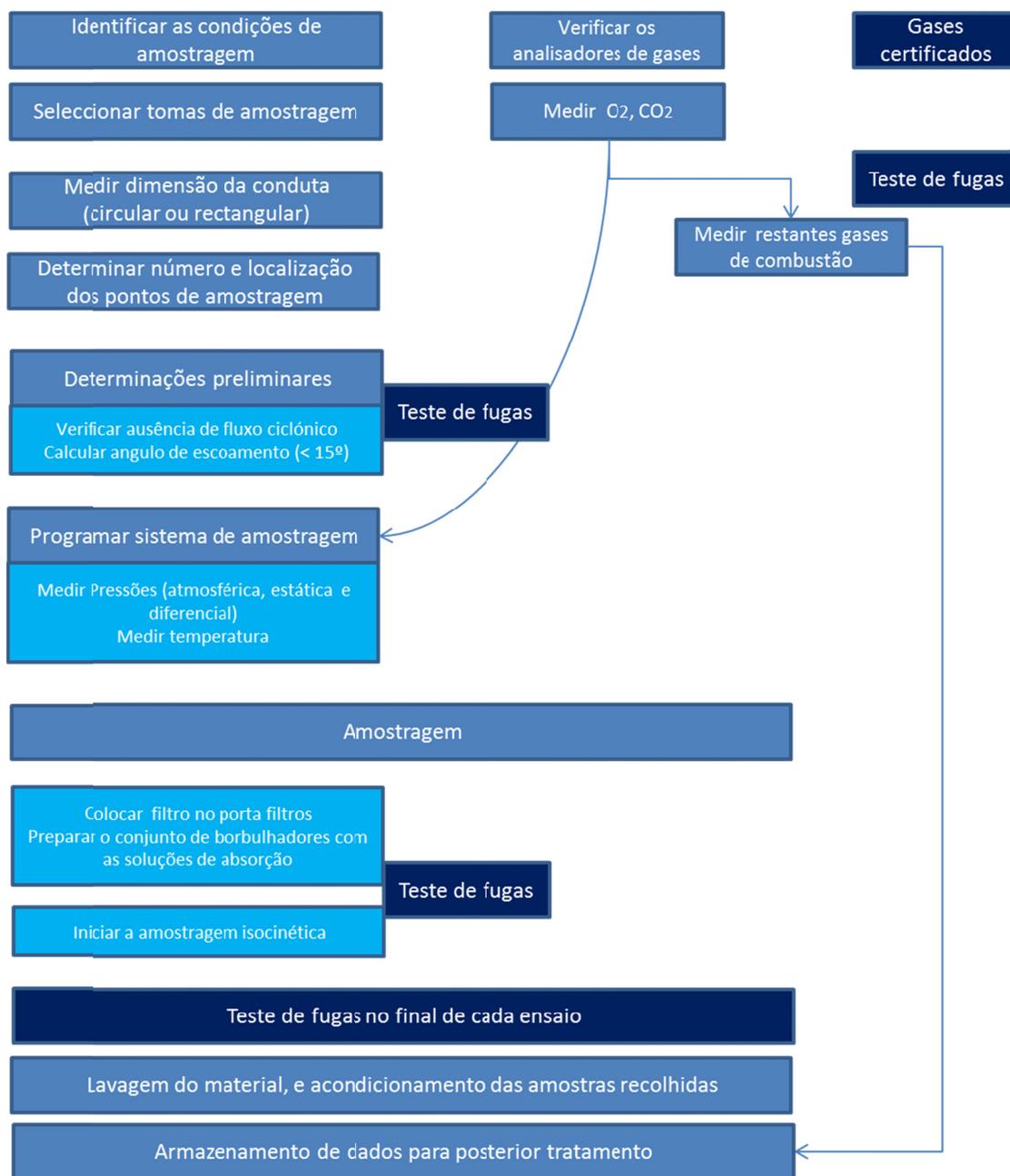


Figura 4.15 Esquema simplificado das atividades (principais tarefas) de amostragem de emissões de fontes fixas.

4.3 Apresentação de resultados e avaliação da conformidade legal

Após a amostragem, a apresentação do relatório de autocontrolo de emissões gasosas exige um conjunto de cálculos, de modo a permitir que os resultados finais apresentados sejam consistentes, com as unidades dos VLEs legislados, e portanto passíveis de serem comparados.

No quadro 4.10 apresentam-se as unidades (sistema SI) para as quais os parâmetros auxiliares e a concentração dos poluentes devem ser apresentados no relatório final.

Quadro 4.10 Unidades em que os parâmetros e poluentes são medidos e unidades em que os resultados finais são apresentados.

Poluente/Parâmetro	Unidades da medição	Resultado final
Temperatura	°C	K
Pressão	Pa	hPa
Velocidade	Pa (na forma ΔP)	m/s
Humidade	mg de vapor de água	%
O ₂	% volumétrica	% volumétrica
Partículas	mg de partículas	mg/Nm ³
CO	ppm ¹⁰⁴	mg/Nm ³
CO ₂	% volumétrica	% volumétrica
SO ₂	ppm	mg/Nm ³
NO _x	ppm	mg/Nm ³
H ₂ S	ppm	mg/Nm ³
COVs	ppm em CH ₄ ¹⁰⁵	mg/Nm ³ de C
Metais Pesados	mg/l	mg/Nm ³
HCl, HF e HBr	mg/l	mg/Nm ³

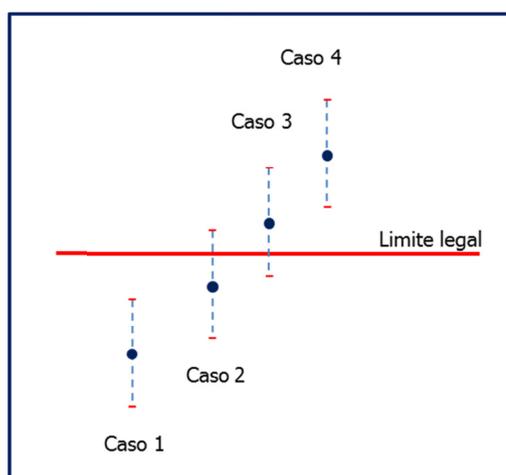
Dado que a legislação obriga ainda ao cálculo dos caudais mássicos da fonte, e dos caudais mássicos por poluente (em base seca), é necessário efetuar a correção da humidade. Todos os resultados das concentrações são expressos em condições normalizadas de temperatura e pressão a gás seco¹⁰⁶.

¹⁰⁴ ppm é uma unidade, não pertencente ao SI, e equivalente a g/kg (em massa) ou cm³/m³ (em volume), sendo a grandeza de medida usual nos analisadores pontuais de gases.

¹⁰⁵ Dependendo do equipamento e dos gases de calibração esta leitura pode ser realizada em CH₄ ou C₃H₈.

Um aspeto ainda não referido, mas de importância vital, é a correção ao oxigénio de referência, que no regime geral é de 8%, mas que com a entrada em vigor das novas portarias¹⁰⁷ é diferenciado por fontes de combustão, e por tipo de combustível. A correção do oxigénio tem como objetivo a normalização das concentrações dos poluentes. No Anexo II apresenta-se o formulário correspondente aos cálculos finais apresentados no relatório de autocontrolo a enviar ao operador.

Além dos cálculos referidos, o laboratório tem de apresentar as incertezas associadas aos diferentes parâmetros, apresentando-as no relatório. Na avaliação da conformidade legal a incerteza calculada para o ensaio é um fator importante, de acordo com o estabelecido no documento de referência ILAC 08:03 de 2009.



C_i valor final do poluente (concentração ou caudal mássico)

U_{ci} incerteza expandida do ensaio (concentração, ou caudal mássico)

Figura 4.16 Avaliação da conformidade legal tendo em conta a incerteza do resultado de ensaio

(fonte: adaptado de ILAC-G8:03/2009 ⁽⁵⁷⁾).

Os casos 1 e 4 não suscitam qualquer dúvida. No primeiro o operador encontra-se em cumprimento legal. No caso 4 o operador está em incumprimento legal. Nos casos 2 e 3 apresentados na figura 4.16, o laboratório apresentará a sua avaliação da conformidade legal, indicando "que com um grau de confiança de 94,45% o valor emitido pela fonte encontra-se no intervalo entre $(C_i \pm U_{ci})$ mg/Nm³, não sendo possível avaliar da sua conformidade legal.

¹⁰⁶ Condições PTN : Temperatura=273,15K e Pressão=101 325 Pa.

¹⁰⁷ Portaria 667/2009, de 23 de junho.

O relatório final deve cumprir os requisitos gerais da acreditação, tal como disposto no DL n.º78/2004, de 3 de Abril, e ainda o Guia Relacre 20⁽⁵⁸⁾, bem como as normas europeias CEN/TS⁽⁴⁷⁾ e EN⁽⁴⁶⁾.

“Equilíbrio entre componentes ambientais

1- Nas intervenções sobre componentes ambientais, naturais ou humanos, haverá que ter sempre em conta as consequências que qualquer dessas intervenções, efectivadas ao nível de cada um dos componentes, possa ter sobre as restantes ou sobre as respectivas interacções.”

Nº 1, Artigo 32º, da Lei nº 11/87, de 7 de abril

5 Tratamento da informação

O tratamento de sistemas envolvendo variáveis ambientais é um tema complexo [68 a 72].

A utilização de técnicas de análise multivariada¹⁰⁸, inicialmente aplicadas à geoquímica ambiental através do trabalho pioneiro, na década de 60, de Garret⁽⁵⁹⁾, a par como o advento das tecnologias computacionais, a partir da década de 80, vieram permitir estudos mais detalhados do impacto de diferentes parâmetros poluentes na poluição ambiental, e em particular atmosférica.

Stanimirova⁽⁶⁰⁾, refere a informação de cariz ambiental como um sistema estruturalmente complexo. Esta complexidade resulta de um conjunto de fatores como, por exemplo, a recolha dos dados em condições experimentais muito distintas e pontuais, elas próprias afetadas de outras fontes de incerteza¹⁰⁹, a impossibilidade de obtenção de réplicas, e a ausência de dados no sistema.

As lacunas na informação são, provavelmente, o maior constrangimento ao processamento de dados ambientais. No caso das emissões em fontes fixas, a monitorização imposta legalmente, é pontual, pelo que ausência de dados é mais notada. A justificação para este fato reside, muitas vezes, numa questão económica. Os ensaios ambientais são dispendiosos, aumentando os custos de produção e diminuindo as mais-valias; por essa razão, a sua realização deve-se a ser uma imposição legal; mesmo assim, e pelas razões iniciais, associadas ao facto dos impactes dos poluentes primários, provenientes das fontes fixas, não apresentarem um efeito visível imediato, conduz a que a realização dos ensaios sejam protelados *sine die*.

¹⁰⁸ A análise multivariada inclui um conjunto de métodos e técnicas que processam um número elevado de variáveis caracterizadoras de um sistema. A base de matemática é o processamento de matrizes de grande dimensão, com um elevado número de linhas, representativas dos objetos e de colunas, correspondentes às variáveis.

¹⁰⁹ As medições de parâmetros ambientais podem ocorrer, por exemplo, em condições atmosféricas muito distintas, e sem controlo.

Apesar destas limitações a área da poluição ambiental é alvo de imensos estudos, quer a nível nacional e mundial [74 a 78]. Nesta fase, é importante realçar que o grande volume de trabalhos, tem como base os resultados obtidos em estações de monitorização da qualidade do ar¹¹⁰, que permitem, com exceções pontuais, a recolha de um conjunto elevado de poluentes, em tempos contínuos de medição, permitindo assim ter conjuntos um pouco mais consistentes de resultados experimentais.

A nível nacional a primeira referência encontrada da utilização de modelos matemáticos para estudos de transporte e dispersão de poluentes pertence a Canelas ⁽⁶¹⁾ que, na década de 80, desenvolveu e validou modelos matemáticos para explicar a dispersão de poluentes, e especificamente do SO₂, na área industrial de Sines.

Embora recorrendo a informação que em nada se assemelha à utilizada neste trabalho, não podemos deixar de citar alguns dos estudos desenvolvidos em Portugal [71,72,76 a 78]. Muitos trabalhos são desenvolvidos no âmbito da modelação matemática ¹¹¹, na criação de modelos de dispersão de poluentes, e seus efeitos no ambiente. Estes estudos focam, naturalmente, os efeitos negativos da poluição na saúde do Homem¹¹², mas também, por exemplo, o efeito de fontes naturais, tais como os incêndios florestais ⁽⁶²⁾, e de fontes antropogénicas (rodoviárias essencialmente) ⁽¹⁵⁾ nas alterações climáticas ⁽¹³⁾, passando por modelos de previsão da dispersão de poluentes onde fatores, tais como as condições meteorológicas são tidos em conta ⁽⁹⁾ Estudos onde se identificam impactes atmosféricos de fontes móveis quer em áreas urbanas ⁽⁶³⁾, ¹¹³ quer em zonas industriais ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾, ⁽⁶⁶⁾ ⁽⁶⁷⁾.

Contudo, e apesar de existir muita documentação na área da modelação, e da qualidade do ar na sua generalidade, a pesquisa efetuada a nível nacional demonstrou a inexistência de estudos, aplicando técnicas de análise multivariada, a dados de monitorização pontual de fontes fixas. No entanto, foram encontrados alguns trabalhos que se basearam na análise comparativa de monitorizações contínua e pontual em fontes fixas, bem como na avaliação da conformidade legal, mas sustentados em apresentações gráficas e análise descritiva ⁽³⁰⁾ ⁽⁶⁸⁾.

A razão para tal pode ser encontrada no fato das fontes fixas terem natureza de medição pontual, as análises terem carácter confidencial para os operadores¹¹⁴ e, a reduzida flexibilidade dos vários

¹¹⁰ As estações de monitorização de qualidade do ar, estão localizadas em todo o território nacional, medindo poluentes como ozono, monóxido de carbono, PM10 e PM2.5, entre outros. A informação compilada é disponibilizada online em www.qualar.pt para consulta pública. Esta informação é tratada sendo já possível a previsão da qualidade do ar com antecedência de três dias.

¹¹¹ A modelização é um aspeto que se encontra refletido na legislação comunitária de qualidade do ar (DIRECTIVA 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa), pelo que esta área de estudo tem sido largamente desenvolvida.

¹¹² Nestes trabalhos o poluente mais estudado são as partículas, especificamente PM10, e PM2,5.

¹¹³ Estes trabalhos têm como base de dados, resultados de medições em contínuo, provenientes de estações móveis de monitorização da qualidade do ar, que se encontram disseminadas por todo o território nacional.

¹¹⁴ O relatório de autocontrolo de fontes fixas que os operadores enviam periodicamente às entidades concorrentes, é para o operador um documento legal, o qual na sua perspetiva pode conduzir a coimas, pelo que a sua disponibilidade para fornecer

laboratórios intervenientes e das entidades competentes de partilharem informação; isto para além das restrições inerentes, e já anteriormente referidas¹¹⁵. Esta parece-nos ser assim, uma área de estudo, verdadeiramente fascinante, embora incipiente em Portugal.

Como apresentado no capítulo anterior, os dados aqui analisados e discutidos resultam de medições que envolvem um conjunto elevado de equipamentos de medição, requisitos normativos e requisitos legais. Estando ciente das limitações mencionadas, optámos por aceitar o desafio de realizar um estudo exploratório, por aplicação de técnicas de análise multivariada, aos resultados de amostragens de poluentes primários em fontes fixas, com vista à identificação da origem dos poluentes.

O ponto de partida deste trabalho foi a existência de um conjunto de resultados da monitorização de diferentes parâmetros ambientais, obtidos por um laboratório com a atividade de amostragem de emissões gasosas acreditada, cujos dados nunca tinham sido tratados e avaliados de um modo sistemático e objetivo. Assim, e dado que o próprio laboratório não detinha uma base de dados, foi necessário proceder ao levantamento individual de todos os dados, recorrendo aos relatórios emitidos por fonte e por cliente. Um aspeto importante, e com impacto direto no tratamento posterior dos resultados, e que deve ser desde já referido, é que as monitorizações efetuadas não incluem, em muitos casos, todos os parâmetros e poluentes legislados. Esta circunstância decorre do facto de serem resultados obtidos em situação real, onde, na maioria dos casos, o operador realiza a amostragem dos poluentes para os quais foi notificado pela CCDR correspondente, ou que estejam incluídos, eventualmente, na respetiva Licença Ambiental (reduzindo assim os custos associados a esta prestação de serviços). A existência de lacunas na informação, com ausência de valores em alguns poluentes primários, foi a primeira dificuldade encontrada na organização da informação.

Os dados em análise foram recolhidos no período entre 2008 e 2011, sendo assim possível abarcar as fontes fixas com monitorização em regime trienal, assim como os restantes regimes de monitorização previstos na lei. No total foram recolhidos dados para 197 fontes, que perfazem 497 medições pontuais, constituídos por 82 fontes com combustão e 115 fontes sem combustão, com respetivamente 203, e 292 medições (ou amostragens).

A informação foi organizada diferenciando as fontes associadas a instalações com combustão (fornos e caldeiras), e fontes associadas a instalações onde não se verificam processos de combustão, tendo sido construídas duas bases de dados distintas (consultar Anexo III que contém a informação original)

dados a terceiros é muito reduzida. A acrescentar a esse facto, as entidades competentes regionais, consideram que os resultados apresentados nestes relatórios estão sujeitos a incertezas demasiado elevadas para poderem ser alvo de um estudo estatístico sério.

¹¹⁵ Temporais, de quantificação de poluentes, entre outras.

Antes de proceder à análise multivariada da informação, esta foi sujeita a uma avaliação descritiva simples (apresentada no ponto 5.2, desta secção), possibilitando uma visão geral da informação focalizada no cumprimento normativo e legal, relativo às características construtivas das fontes.¹¹⁶

Apresentaremos em seguida, de um modo sintético, no ponto 5.1. as técnicas de análise multivariada utilizadas no processamento da informação.

5.1 Análise Multivariada – técnicas utilizadas

A análise multivariada engloba um conjunto vasto de técnicas caracterizadas, na sua essência, por utilizarem em simultâneo todas as variáveis do sistema (grande número de componentes caracterizadoras de um mesmo objeto) na interpretação de um conjunto de dados experimentais ou de dados.¹¹⁷ [87 a 89] A aplicação da análise multivariada à informação ambiental é, de um modo muito curioso, apresentada por Christie⁽⁶⁹⁾ que argumenta que a Natureza estrutura os dados num conjunto complexo de correlações, enquanto a análise multivariada objetiva o seu estudo na decomposição dessa estrutura complexa em componentes representativos. Quando um mesmo objeto é caracterizado por um número elevado de variáveis em simultâneo, obtemos um conjunto multivariado de dados. Este é um cenário vulgar em quase todas as áreas científicas, pelo que se impõe a utilização métodos de tratamento de informação adequados para a análise deste tipo de dados.

Neste trabalho, foram selecionadas duas técnicas clássicas de análise multivariada, a análise de componentes principais (PCA¹¹⁸), e o método por mínimos quadrados parciais (PLS¹¹⁹) que de um modo muito simplificado se apresentam de seguida, remetendo-se um maior detalhe para a bibliografia específica sobre este assunto⁽⁷⁰⁾[89 a 92].

O PCA é uma técnica de análise multivariada, não supervisionada¹²⁰, cuja aplicação mais comum é a redução da dimensionalidade de dados, com uma retenção máxima da variabilidade inicial do sistema. Este método permite transformar as variáveis originais num novo conjunto de variáveis, designadas por

¹¹⁶ Uma avaliação do cumprimento dos VLEs não se justifica neste tipo de trabalho, pois esse estudo é realizado periodicamente pelas entidades competentes nacionais (APA, CCDR), que recebem, tratam e divulgam a informação ambiental em termos de cumprimento legal, como pode ser constatado no Capítulo 1 deste trabalho. Esta avaliação pelas entidades nacionais é remetida à EU, na entidade AEA

¹¹⁷ Existem duas grandes áreas de atuação da análise multivariada: o DOE (do inglês Design of Experiments) e a MVA (do inglês Multivariate Analysis).

¹¹⁸ PCA do inglês *Principal Components Analysis*

¹¹⁹ PLS do inglês *Partial Least Squares*

¹²⁰ Numa técnica não supervisionada os dados são utilizados diretamente, sem informação externa.

componentes principais, ortogonais entre si, e que explicam a maior variabilidade possível dos dados iniciais^{(70) (71), (72), (73)} (figura 5.1).

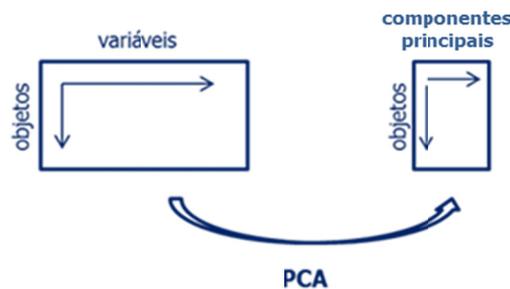


Figura 5.1 A redução da dimensionalidade na técnica PCA (adaptado de⁽⁷⁴⁾⁾.

A redução da dimensionalidade do sistema é conseguida selecionando as componentes principais que retêm a maior variabilidade, geralmente as duas ou três primeiras componentes principais, permitindo assim estudar o mesmo sistema recorrendo a um menor número de variáveis.

Os objetivos do PCA podem incluir: a identificação e visualização de relações, entre variáveis, que desconhecíamos, a confirmação de relações que suspeitávamos, a deteção de *outliers*¹²¹, ou tão só a redução da dimensão dos dados, de modo a ser possível a aplicação de outras técnicas, como a análise de regressão ou técnicas de classificação.

A aplicação da análise de componentes principais envolve um conjunto de etapas, que são descritas a seguir.

Numa primeira fase há que identificar as variáveis que se pretendem estudar, e o número de objetos a considerar¹²². Podemos assim construir uma matriz, de dados originais, $X_{(n,m)}$, onde n são os objetos descritos por m variáveis ($m < n$): x_1, x_2, \dots, x_m ,

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix} \quad \text{Equação 24}$$

¹²¹ *Outliers* são dados que não pertencem a uma mesma distribuição.

¹²² O número de variáveis será igual ao número de componentes principais obtidas.

Caso se averigüe que os valores das variáveis são de grandeza muito diferente, ou mesmo de natureza distinta, há a necessidade de uniformizar as mesmas, por centragem e normalização¹²³ de cada variável, recorrendo à expressão

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{s_i} \quad \text{Equação 25}$$

A fase seguinte, é a seleção do tipo de matriz a processar, podendo ser a matriz de covariância ou a matriz de correlação.¹²⁴ A matriz de covariância, C_{Cov} , é quadrada e simétrica, e pode ser representada do seguinte modo,

$$C_{Cov} = \begin{bmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & \cdots & c_{mm} \end{bmatrix} \quad \text{Equação 26}$$

onde c_{ii} é a variância de x_i , e c_{ij} é a covariância entre as variáveis x_i e x_j .

No caso em que precede à normalização das variáveis, a matriz anterior passa a representar a matriz de correlação

$$C = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & \rho_{1m} \\ \vdots & 1 & \vdots \\ \rho_{m1} & \cdots & 1 \end{bmatrix}_C \quad \text{Equação 27}$$

onde ρ_{1m} representa a correlação entre as variáveis x_i e x_m .

A importância do cálculo das matrizes de covariância e correlação reside no fato dos componentes principais em PCA serem determinados com base nos vetores próprios e valores próprios destas matrizes.

Considerando que o primeiro componente é dado por:

$$P_1 = a_{11}X_1 + a_{21}X_2 + \dots + a_{1m}X_m, \quad \text{Equação 28}$$

o segundo componente principal dado por:

$$P_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2m}X_m, \quad \text{Equação 29}$$

¹²³ A normalização tem ainda a vantagem de tornar a variável adimensional

¹²⁴ A seleção da matriz de covariância ou de correlação depende da necessidade ou não, de efetuar a normalização dos dados.

e assim sucessivamente até à obtenção da último componente, sendo o número de componentes iguais ao número de variáveis do sistema. Os escalares $a_{11}, a_{21}, \dots, a_{1m}$, são determinadas de acordo com a seguinte restrição: $a_{11}^2 + a_{12}^2 + \dots + a_{1p}^2 = 1$ ⁽⁷²⁾.

Os valores próprios (notados por λ_i) das matrizes anteriores (variância ou co-variância) são as variâncias dos componentes determinados. Uma característica importante dos valores próprios é a soma dos mesmos ser igual aos elementos da diagonal da matriz que a precede, pelo que a soma das variâncias dos componentes principais é igual à soma das variâncias das variáveis originais.

A contribuição de cada variável, no novo sistema de eixos formado pelos componentes principais é traduzida pelos valores das *loadings*¹²⁵, que traduzem a posição de cada variável original após a transformação PCA.

A posição de cada objeto, no novo sistema de eixos formado pelos componentes principais, é designado por *scores* e são calculados pelas combinações lineares das variáveis originais e os escalares a_{ij} (vetores próprios das matrizes covariância ou correlação).

Pretendendo-se a redução da dimensionalidade da informação, retendo a máxima variabilidade original, é necessário definir critérios de seleção do número de componentes principais a considerar. Existem três critérios principais que podem ser utilizados: critério de Pearson, critério de Kaiser e o modo gráfico *scree plots* ⁽⁷²⁾.

O critério de Pearson, também chamado de regra de 80%¹²⁶, seleciona o número de componentes principais, de modo a garantir a descrição de, pelo menos 80% da variabilidade total do sistema original.

O número de componentes principais a considerar, obtido pelo critério de Kaiser, é definido pelo número de valores próprios que são significativos (acima do valor médio esperado) que, no caso do processamento da matriz de correlação, terão de ser superiores, ou no mínimo iguais a 1. Este critério é utilizado no caso em que é utilizada a matriz de correlação ⁽⁷⁵⁾.

Por último, o modo gráfico, *scree plot*, permite visualizar os valores próprios função do número de componentes, ordenados do mais significativo para o menos significativo. As componentes relevantes são aquelas que se destacam acima da linha de tendência basal que converge para zero ⁽⁷⁵⁾.

O resultado final do PCA é uma nova representação das variáveis e objetos nos eixos formados pelos componentes principais (figura 5.2). O modo mais intuitivo de proceder à interpretação do resultado final de um PCA é representando graficamente a duas ou três dimensões, os *loadings* (representação

¹²⁵ O termo *loads* pode também ser utilizado, neste trabalho contudo iremos usar o termo *loadings*

¹²⁶ Similar à regra de Pareto, utilizada em outras áreas de estudo.

das variáveis no novo sistema de eixos constituído pelos componentes principais), e os *scores* (representação dos objetos no novo sistema de eixos constituído pelos componentes principais).

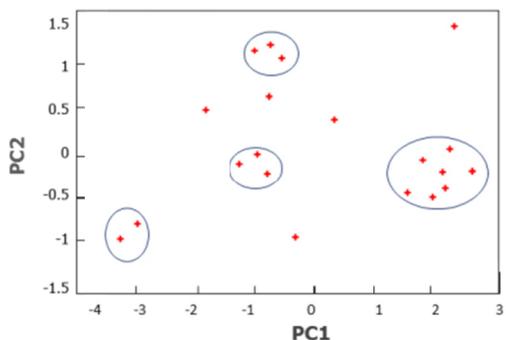


Figura 5.2 Exemplo de uma representação de objetos no sistema de eixos PC1 e PC2 (adaptado de ⁽⁷⁶⁾).

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS) é usado para encontrar relações fundamentais entre as duas matrizes X (preditores) e Y (respostas). É aplicado à previsão da resposta do sistema quando o número de variáveis é muito grande. Este método atua através da maximização da correlação entre os preditores (da matriz X) e a resposta (da matriz Y). Inicialmente são analisados os preditores e respostas, para encontrar combinações lineares de variáveis, designadas de fatores latentes, que se encontram correlacionadas e permitem descrever ao máximo a variabilidade dos resultados. Os fatores latentes selecionados podem ser utilizados para revelar informação pertinente sobre a relação entre variáveis do sistema, através das *loadings* mais significativas. Um esquema do algoritmo do PLS é apresentado na Figura 5.3.

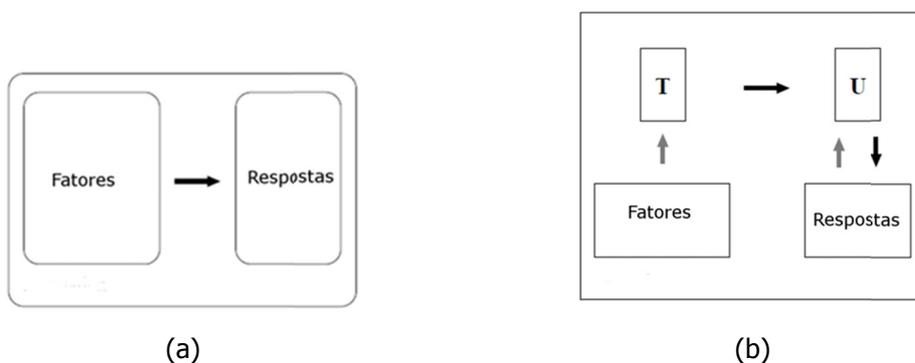


Figura 5.3 Representação esquemática do método PLS (a) previsão das resposta recorrendo aos fatores latentes, (b) extração dos X-scores e Y-scores ⁽⁷⁷⁾

Os fatores latentes são utilizados para prever as respostas do sistema [figura 5.3a)]. Esta relação é obtida de um modo indireto pela extração de variáveis latentes (representadas na figura 5.3 (b) por matriz T e matriz U) que são selecionadas a partir dos fatores e das repostas, respetivamente. Os fatores T (também designados por *X-scores*), são usados para prever as repostas U (também designados por *Y-scores*), que, por sua vez, serão usadas para prever a resposta [vide Figura 5.3b)]. Se existirem p repostas, o número de fatores a considerar para descrever esse sistema prevê-se ser próximo deste valor.

No algoritmo do PLS a seleção dos fatores latentes, está sujeita a critérios de aceitação, que garantam que o número mínimo de fatores latentes considerados permitem descrever o sistema em causa. Um dos critérios mais utilizados consiste em tentar reproduzir cerca de 80% da resposta original. Outro critério muito utilizado é a representação do *scree plot*¹²⁷. Os fatores latentes significativos são identificados por se posicionarem acima da contribuição basal. Estes fatores latentes podem agora ser utilizados para evidenciar informação sobre a interação entre variáveis do sistema em causa, através das respetivas *loadings*, que são as mais significativas.

De modo a identificarmos as contribuições mais importantes estabelecidas por um determinado fator, organizam-se as *loadings* por ordem decrescente de importância, garantindo assim a recuperação de uma fracção significativa da informação^{(78) (79)}.

¹²⁷ Esta alternativa é, regra geral, mais robusta na identificação dos fatores latentes significativos.

5.2 Análise de dados

Os dados originais, salvaguardando-se a confidencialidade dos operadores industriais, e respectivas instalações podem ser consultados no Anexo IV. A análise de dados incluiu uma primeira avaliação descritiva dos dados, contemplando a totalidade da informação recolhida. Numa segunda fase, foram aplicadas técnicas de análise multivariada à base de dados para as fontes associadas a processos de combustão, sendo o sistema industrial em estudo algo, como o representado na figura 5.4, onde se vão procurar relações entre os poluentes contidos no efluente gasoso e a sua origem, como seja o combustível, o tipo de instalação associada ao processo de combustão e os processos industriais.

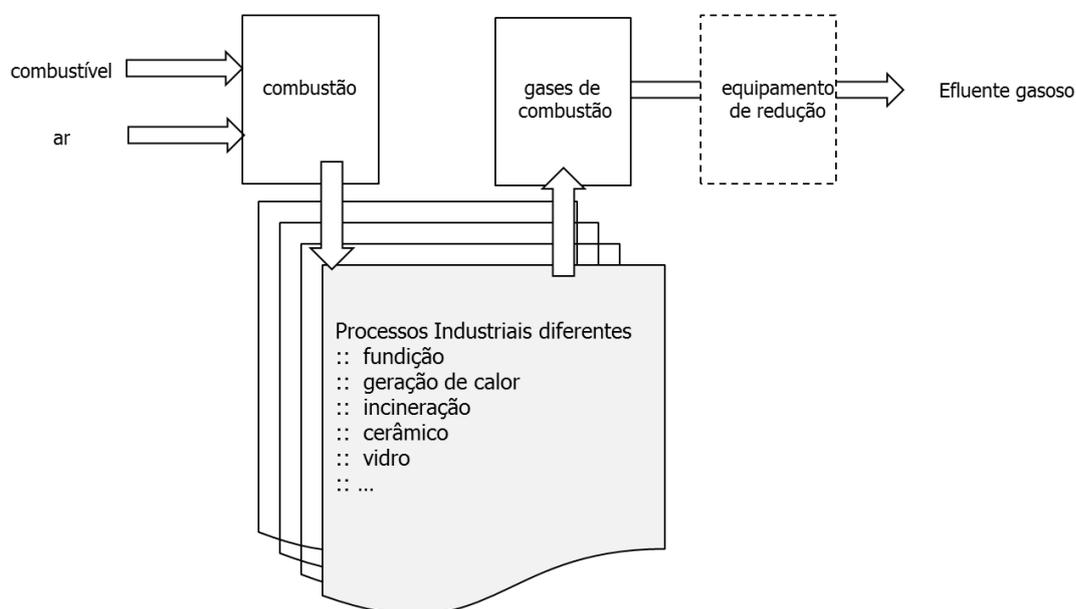


Figura 5.4 Representação esquemática do sistema em estudo do ponto de vista industrial.

5.2.1 Análise descritiva

Um dos aspetos importantes, e que pode ser verificado de um modo simples, é a avaliação da conformidade legal e normativa das características construtivas das chaminés.

A avaliação do cumprimento dos requisitos construtivos especificados na norma NP 2167:2007, foi realizada para o conjunto global de fontes (197 chaminés), dado que esta norma é de cumprimento obrigatório para qualquer chaminé de exaustão. Na tabela 5.1 podem ser visualizados os resultados obtidos.

Tabela 5.1 Número de chaminés em cumprimento legal para as características construtivas na amostra estudada.

Características construtivas das fontes	Número de Fontes em Cumprimento Legal	
	Fontes com Combustão	Fontes sem combustão ¹
Distância a montante (d1)	67	57
Distância a jusante (d2)	81	84
Distância a montante (d1) e Distância a jusante (d2)	67	22
Número de tomas função do diâmetro	65	57
Altura total da chaminé > 10 m	66	95
Cumprimento integral dos parâmetros anteriores	15	22

¹ – para as fontes sem combustão foram identificadas 10 fontes, sem informação relativa à altura da chaminé e 5 fontes sem informação para os valores das distâncias a montante e jusante.

Do gráfico apresentado na figura 5.5 pode visualizar-se a taxa de incumprimento legal para as características construtivas das chaminés.

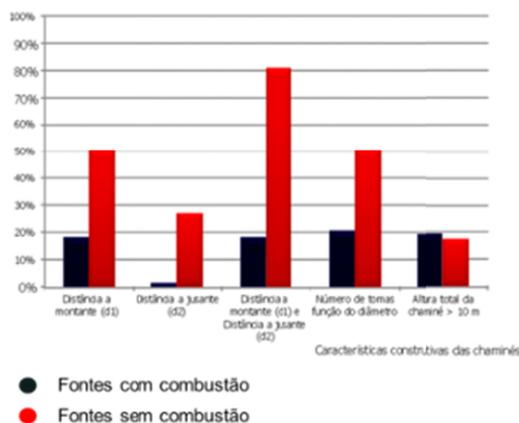


Figura 5.5 Percentagem de incumprimento legal no que se refere às características geométricas das chaminés para a totalidade das fontes fixas.

Do gráfico anterior verifica-se que as chaminés associadas a instalações sem combustão apresentam uma taxa de incumprimento legal muito superior, em todas as características, exceto para a altura total da chaminé. Esta situação pode ser explicada pelo fato das unidades industriais com chaminés

associadas a fontes sem combustão, neste conjunto de dados, serem aparentemente menos sujeitas a ações de fiscalização e controlo pelas entidades reguladoras¹²⁸.

Na globalidade, considerando os dois tipos de fontes, apenas duas chaminés apresentam secção retangular¹²⁹ e de toda a amostra estudada, apenas, 19% das chaminés cumprem a totalidade das características legais e normativas.

No âmbito do DL nº 78/2004, de 3 de abril, e no que se refere exclusivamente à altura da chaminé (h), o nível global de cumprimento legal para as chaminés avaliadas foi de 82%.

Uma outra característica, também refletida no artigo 29º, DL 78/2004, de 3 de abril é a relação entre velocidade de escoamento do efluente e caudal volumétrico¹³⁰. Os resultados globais avaliados indicam que, no caso de fontes de combustão apenas 3 fontes não cumprem o estipulado. Para as fontes sem combustão o incumprimento é de 5 fontes, ou seja 4%.

As características geométricas, número de tomas e distâncias a montante e jusante, são requisitos legais, que garantem uma monitorização representativa. Por outro lado, a altura da chaminé, e a velocidade de escoamento encontram-se diretamente relacionadas com melhor ou pior dispersão atmosférica dos poluentes. Constata-se que no segundo caso a taxa de cumprimento legal é significativamente superior que no primeiro caso.

A partir desta visão geral da informação iremos proceder ao tratamento dos dados, com base nas técnicas de análise multivariada apresentadas na secção 5.1. deste trabalho.

5.2.2 Processamento de informação

O processamento de dados foi realizado recorrendo ao *software (freeware)* GNU Octave versão 3.2.4., sendo a representação gráfica obtida pelo GNUplot, versão 4.4.

Tal como apresentado no secção 5.1., a informação recolhida incluiu monitorizações pontuais de fontes fixas associadas a instalações com, e sem combustão, num total de 197 fontes fixas e 497 medições. Apesar da avaliação qualitativa ter sido realizada para a globalidade da informação, neste trabalho apenas se irá proceder ao estudo, análise e processamento multivariado dos dados correspondentes às

¹²⁸ Qualquer destes incumprimentos normativos são sempre referidos nos relatórios de autocontrolo como desvio ao método normalizado, quando os ensaios de encontram no âmbito da acreditação.

¹²⁹ Estas chaminés incluem-se no conjunto das fontes sem combustão.

¹³⁰ A velocidade de saída dos gases, em regime de funcionamento normal da instalação, deve ser, pelo menos, 6 m/s, se o caudal ultrapassar 5000 m³/h, ou 4m/s, se o caudal for inferior ou igual a 5000 m³/h.

fontes fixas para as quais está associado um sistema de combustão. A principal razão para esta opção, residiu no facto de o conjunto de dados relativos às fontes sem combustão apresentarem grandes lacunas de informação, e ausência de valores, que poderiam ser representativos das variáveis associadas aos poluentes primários, nomeadamente metais pesados¹³¹. Iremos, assim, apresentar apenas o tratamento dos resultados de monitorização de fontes fixas associadas a instalações com processos de combustão, deixando para futuros trabalhos um estudo mais detalhado da informação relativa às fontes associadas a instalações sem combustão.

5.2.2.1 Análise de Componentes Principais

O primeiro contratempo neste estudo, foi a constatação, após inspeção visual dos dados, que alguns dos resultados apresentados nos relatórios de autocontrolo, nomeadamente para a determinação das concentrações de poluentes como os metais pesados, cloretos e fluoretos, apresentavam alguns valores inferiores ao limite de quantificação do método. De acordo com Singh⁽⁸⁰⁾ este tipo de resultados pode ser tratado considerando-os como iguais ao próprio limite de quantificação. Contudo, não optámos por esta situação, pois foi também verificada a omissão de valores (valores ausentes) para muitos dos objetos e para as variáveis consideradas. Assim, optou-se por, ao invés das 31 variáveis iniciais, fazer o processamento dos dados com apenas 17 variáveis, correspondentes aos parâmetros auxiliares, a citar: temperatura ambiente, temperatura de exaustão, pressão ambiente, pressão de exaustão, velocidade de escoamento, teor de O₂, teor de CO₂, humidade do efluente, massa molecular do efluente, taxa de isocinetismo, e caudais volumétrico seco e corrigido às condições PTN. Os poluentes primários considerados foram partículas, CO, SO₂, NO_x e COVs.

O conjunto inicial de dados é constituído por 82 fontes fixas (chaminés) correspondentes a instalações de combustão com diferentes tipologias, e diferentes combustíveis. Na tipologia das instalações são consideradas caldeiras (54 casos) e fornos (28 casos). Os fornos, dado que são instalações de combustão com características muito variadas foram classificados em 4 classes: fornos de fundição (FF: 4 casos), fornos de centrais betuminosas (FB:4 casos), fornos do sector metalomecânico (FE:8 casos) e outros fornos (FSI:12 casos). Os combustíveis considerados são de 6 tipos diferentes: nafta (7 casos), coque (2 casos), fuel (8 casos), gasóleo (12 casos), GPL (26 casos) e gás natural (14 casos).

Nos gráficos da Figura 5.6 encontram-se representadas as classes consideradas (tipologia da instalação e tipo de combustível). As caldeiras são o tipo de instalação associada com maior representação no conjunto de dados.

¹³¹ . As fontes sem combustão são prioritariamente distinguidas por teores de metais pesados e COVs.

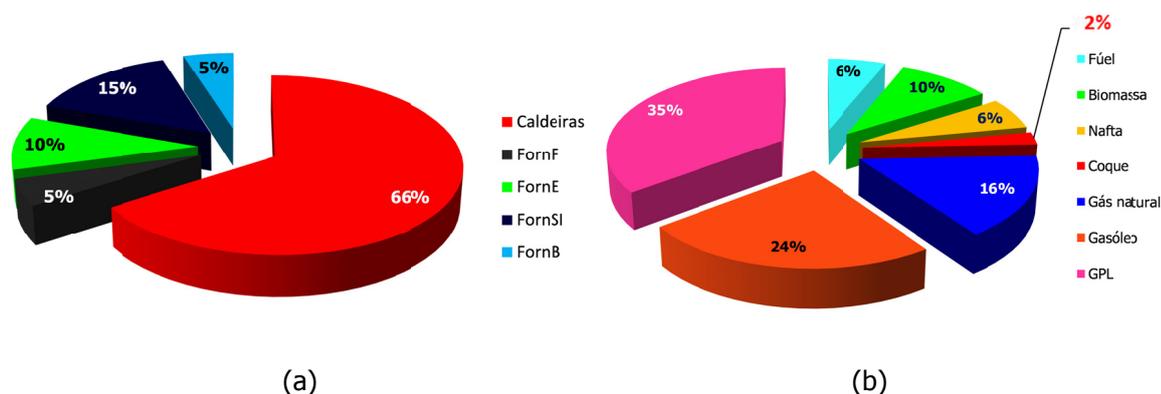


Figura 5.6 Frequência de valores para cada tipo de instalação (a) e para cada tipo de combustível (b) na forma de gráficos circulares.

Podemos verificar da figura anterior (b) que as duas classes mais representativas para os combustíveis são o gasóleo, e o GPL. O gás natural apresenta-se em terceira posição, seguido da biomassa. Como é também perceptível, os combustíveis mais poluentes (coque, nafta e fuel) correspondem, na sua totalidade, a apenas uma percentagem de 14%. Este facto, se por um lado, do ponto de vista de poluição ambiental é estimulante, é também coerente com as políticas ambientais instauradas, revelando que as indústrias privilegiam a utilização de combustíveis menos poluentes.

Como referido as 82 fontes são caracterizadas através de 17 preditores (variáveis) associados a características de escoamento e a concentrações de poluentes primários. No processamento do PCA, para simplificação da leitura, foi atribuída uma notação específica a todas as variáveis, descritas na tabela 5.2.

Tabela 5.2 Notação atribuída às características de escoamento e às concentrações de poluentes primários.

Parâmetros	Notação
Temperatura ambiente (K)	TempA
Pressão ambiente (hPa)	Pressa
Temperatura de escoamento (K)	TempE
Pressão de escoamento (hPa)	PressE
Humidade (%)	Hum
Velocidade (m/s)	Vel
Massa molecular (Kg gás húmido/Kmol)	Mas
Isocinetismo (%)	Iso
Características de escoamento (m ³ /h, gás húmido)	CEGhum
Características de escoamento (m ³ /h, gás seco)	CEGsec
Partículas (mg/Nm ³)	Part

A notação usada para os poluentes primários oxigénio, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, corresponde à sua fórmula molecular. Para os restantes poluentes são usadas as terminologias usuais, ou seja NO_x, para designar óxidos de azoto, e COVs para designar compostos orgânicos voláteis, expressos em massa de carbono.

O primeiro passo, no processamento, foi uniformizar os dados, uma vez que as variáveis caracterizadoras do conjunto apresentam grandezas muito distintas⁽⁷²⁾. Esta uniformização foi realizada por centragem e normalização das variáveis na sua média.

Matriz de Correlação - Resultados e Discussão

No Anexo V apresenta-se a matriz de correlação obtida para as 17 variáveis.

A tabela 5.3 traduz as relações mais significativas (valores superiores a 0.5), onde se verifica que a maior correlação é a estabelecida entre as variáveis CEGhum - CEGsec (0.998), seguida da PressA –

PressB (0.994), e por $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ (-0.953). Para a análise posterior por PCA são consideradas as variáveis de maior correlação.

Tabela 5.3 Coeficientes de correlação mais relevantes.

Variáveis	Coefficiente de correlação
CEGhum – CEGsec	0.998
PressA – PressB	0.994
$\text{CO}_2 - \text{O}_2$	-0.953
$\text{SO}_2 - \text{NO}_x$	0.817
Vel – CEGhum	0.656
Vel – CEGsec	0.652

As duas primeiras correlações (CEGhum – CEGsec, e PressA – PressB) apresentam ambas um valor elevado. No entanto, a origem desta correlação parece ser distinta, tendo como base o contexto da amostragem. Assim, a forte correlação evidenciada entre CEGhum – CEGsec resulta do facto de as variáveis serem proporcionais (consultar Anexo II, tabela A.3). Contudo, no caso das pressões a forte correlação pode ser justificada pelo fato de, na prática, a distinção entre as medidas da pressão ambiente e da pressão de exaustão não apresentarem diferenças consideráveis. Isto é, os valores médios para as pressões ambiente e de exaustão são, respetivamente, 986 kPa e 988 kPa, com coeficientes de variação¹³² pequenos de 2.5%, para ambas as variáveis. Esta proximidade entre valores, conduz que a sua correlação matemática seja muito forte.

O elevado coeficiente de correlação, com valor negativo, entre as variáveis CO_2 e O_2 , é um resultado expectável, em consequência do objeto de estudo serem emissões gasosas, às quais estão associadas fontes de combustão. Uma atmosfera oxidante permite uma melhor combustão e consequentemente um maior valor de CO_2 . Este assunto será abordado posteriormente, aquando da discussão relativa aos resultados obtidos para a representação das variáveis estudadas no sistema de eixos dos componentes (PCA).

¹³² O coeficiente de variação é uma medida relativa da dispersão dos valores em torno da média amostral

Do ponto de vista teórico e no âmbito da análise PCA, tendo por base apenas os coeficientes de correlação, poderemos afirmar que o sistema em estudo poderia ser caracterizado por 14 variáveis, em vez das 17 consideradas. Saliente-se, no entanto, que na prática esta simplificação não é possível, nomeadamente no que se refere às pressões, e teores de CO₂ e O₂ medidos. A medição da pressão ambiente é requisito normativo e, por esta razão, tem de ser medida. A medição de O₂ e CO₂,¹³³ é fundamental¹³⁴. Além de ser necessário apresentar os resultados corrigidos ao oxigénio de referência, estes dois valores são utilizados para o cálculo da massa molecular do efluente gasoso. Desta primeira análise pode concluir-se que as imposições normativas e legais são, na prática da amostragem redundantes, ou seja em termos de análise quantitativa é possível caracterizar o sistema com um número inferior de variáveis.

Estando a matriz de correlação determinada e embora sem impacto na análise multivariada, julgamos útil realizar aqui uma pequena discussão das correlações obtidas. Assim, o resultado, positivo de 0.817, obtido para o coeficiente de correlação entre SO₂ – NO_x, seria uma informação expetável na prática. A existência de SO₂ e NO_x em simultâneo num efluente gasoso (a correlação é positiva, o que subentende que um valor elevado de SO₂ é acompanhado de um valor elevado de NO_x) é comum em fontes com combustão, principalmente para fornos de industriais de sectores como, por exemplo, o cimenteiro, vidroeiro e cerâmico. Se o SO₂ tem principalmente origem na composição do combustível, a maior contribuição para o NO_x é a própria fonte de combustão (embora possa resultar também de uma combustão incompleta¹³⁵). Neste ponto, e reforçando o fato da coexistência destes dois poluentes relembramos o capítulo 3, onde se descrevem tecnologias de redução envolvendo em simultâneo estes dois poluentes.

As correlações para as variáveis Vel – CEGhum, e Vel – CEGsec de 0.656, e 0.652, respetivamente, têm a sua origem na proporcionalidade do seu cálculo, tal como pode ser consultado na Tabela A.3 do Anexo II. Esta proporcionalidade não é direta e, por essa razão, o coeficiente de correlação é inferior ao obtido para a correlação CEGhum – CEGsec.

A variável CO₂ apresenta uma correlação negativa (-0.49) com a variável Mass, ao passo que a variável O₂ indica uma correlação positiva com a mesma variável Mass (0.53). Isto significa que a variável Mass aumentará com a diminuição do teor em CO₂ e com o aumento do teor em O₂. Este facto pode ser explicado com base na expressão de cálculo apresentada no Anexo II, tabela A.3 (Mass corresponde à notação MM na tabela referida).

¹³³ Como referido ano Capitulo anterior o CO₂ pode ser calculado em vez de medido *in situ*.

¹³⁴ O CO₂, poderá ser calculado, função do combustível, como referido no capítulo anterior. Neste caso, o laboratório não poderá apresentar o resultado no âmbito da acreditação.

¹³⁵ A combustão incompleta pode ser resultado da desafinação do queimador, de excesso ou ausência de ar.

Uma correlação muito baixa (0.16), mas que, num contexto prático, consideramos importante referir, é a verificada para as variáveis TempA e TempE. Na prática, esta correlação neste caso específico era o esperado, pois estamos a trabalhar com emissões medidas em fontes com combustão. Este resultado por si só, permite, apenas com base na matriz de correlação, identificar a origem da amostra, se de um conjunto de dados de emissões de fontes fixas com combustão, ou se de um conjunto de dados de emissões de fontes fixas sem combustão.

PCA - resultados e discussão

Nesta secção são apresentados os resultados relativos à aplicação do PCA sobre as variáveis do conjunto de dados.

A tabela 5.4 traduz os valores próprios obtidos, e a evolução da percentagem de recuperação da variabilidade inicial em relação ao número de componentes principais. Nesta tabela é possível observar que a primeira, segunda e terceira componentes principais recuperam aproximadamente, e respetivamente, 25%, 41% e 54% da variabilidade dos dados, respetivamente. Desta tabela podemos também constatar que o número de componentes principais pode ser 5 (5 valores próprios significativos, superiores à unidade (critério de Kaiser). No entanto, só é possível obter 80% da informação com as 7 primeiras componentes.

Tabela 5.4 Valores próprios e evolução da percentagem de recuperação da informação inicial em relação ao número de componentes principais para o conjunto de dados original (N = 82, M = 17)¹³⁶.

Componentes	Valores próprios (λ)	Variabilidade Explicada (%)	Variabilidade Explicada Acumulada (%)
1	4.260	25.07	25.07
2	2.628	15.46	40.52
3	2.210	13.00	53.53
4	2.033	11.96	65.49
5	1.447	8.51	74.00
6	0.956	5.62	79.62

¹³⁶ A negrito encontram-se os valores mais significativos.

Componentes	Valores próprios (λ)	Variabilidade Explicada (%)	Variabilidade Explicada Acumulada (%)
7	0.861	5.07	84.69
8	0.761	4.48	89.16
9	0.545	3.21	92.37
10	0.447	2.63	95.00
11	0.366	2.15	97.15
12	0.231	1.36	98.51
13	0.109	0.64	99.15
14	0.100	0.59	99.74
15	0.039	0.23	99.97
16	0.004	0.03	99.99
17	0.001	0.01	100.00

Como apresentado na secção 5.1, um outro critério utilizado para evidenciar as componentes mais relevantes, consiste em representar graficamente os valores próprios obtidos para cada componente, através do *scree plot*. As componentes significativas são reconhecidas por se destacarem acima da linha de tendência basal que converge para zero (correspondente a variações aleatórias).

Observando o gráfico representado na figura 5.7 (*scree plot*) pode concluir-se que, tal como no primeiro critério utilizado (critério de Kaiser) são identificadas predominantemente 5 CP. No entanto, a primeira componente é a mais relevante.

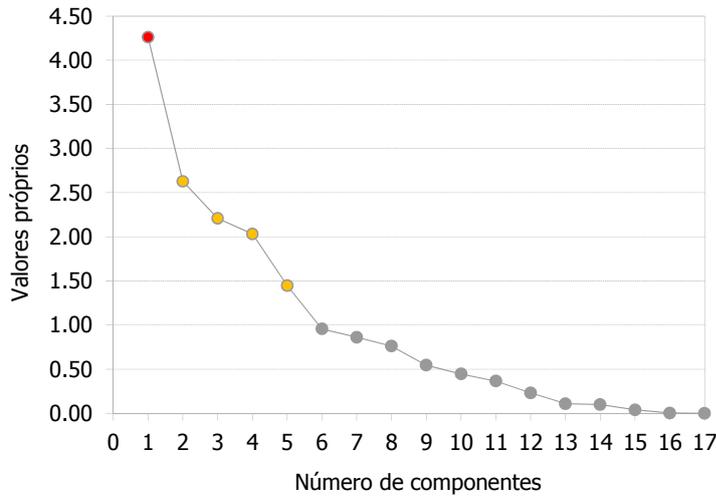
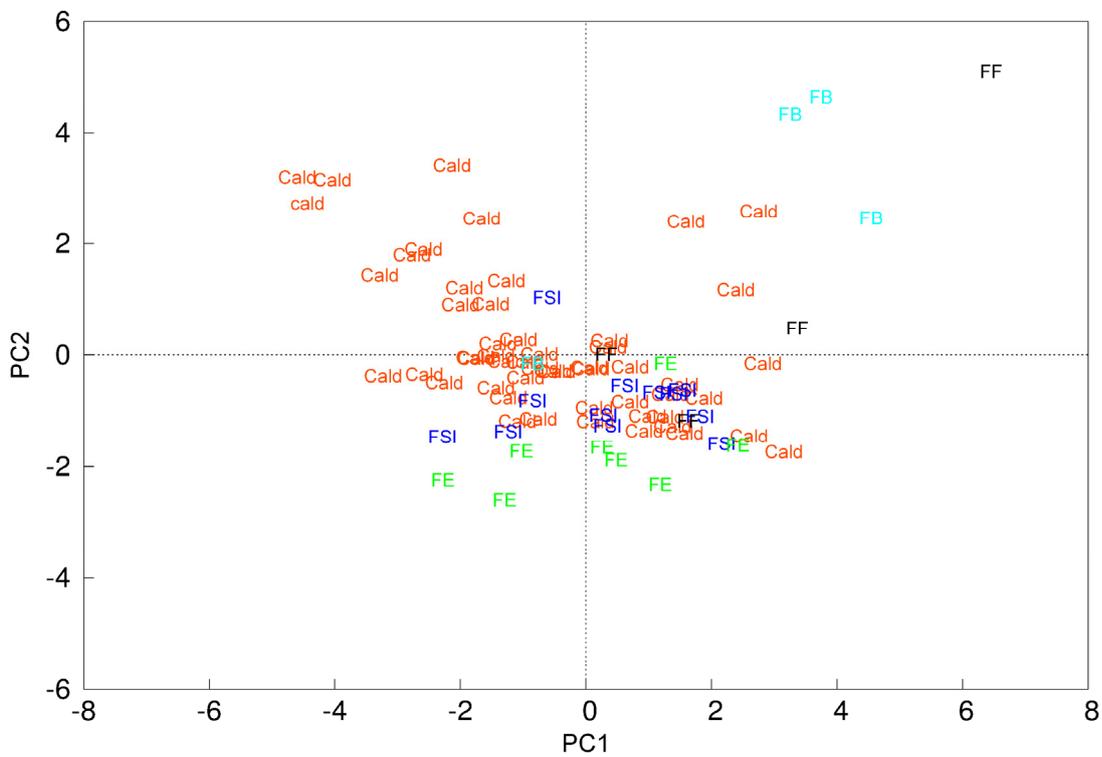


Figura 5.7 Representação dos valores próprios (λ_i) em função do número de componentes

A figura 5.8 apresenta uma visão global dos casos relativos às fontes com combustão representados no novo sistema de eixos (as componentes principais). Esta representação inclui a informação relativa ao tipo de instalação de combustão (figura 5.8a) e tipo de combustível (figura 5.8b).



(a)

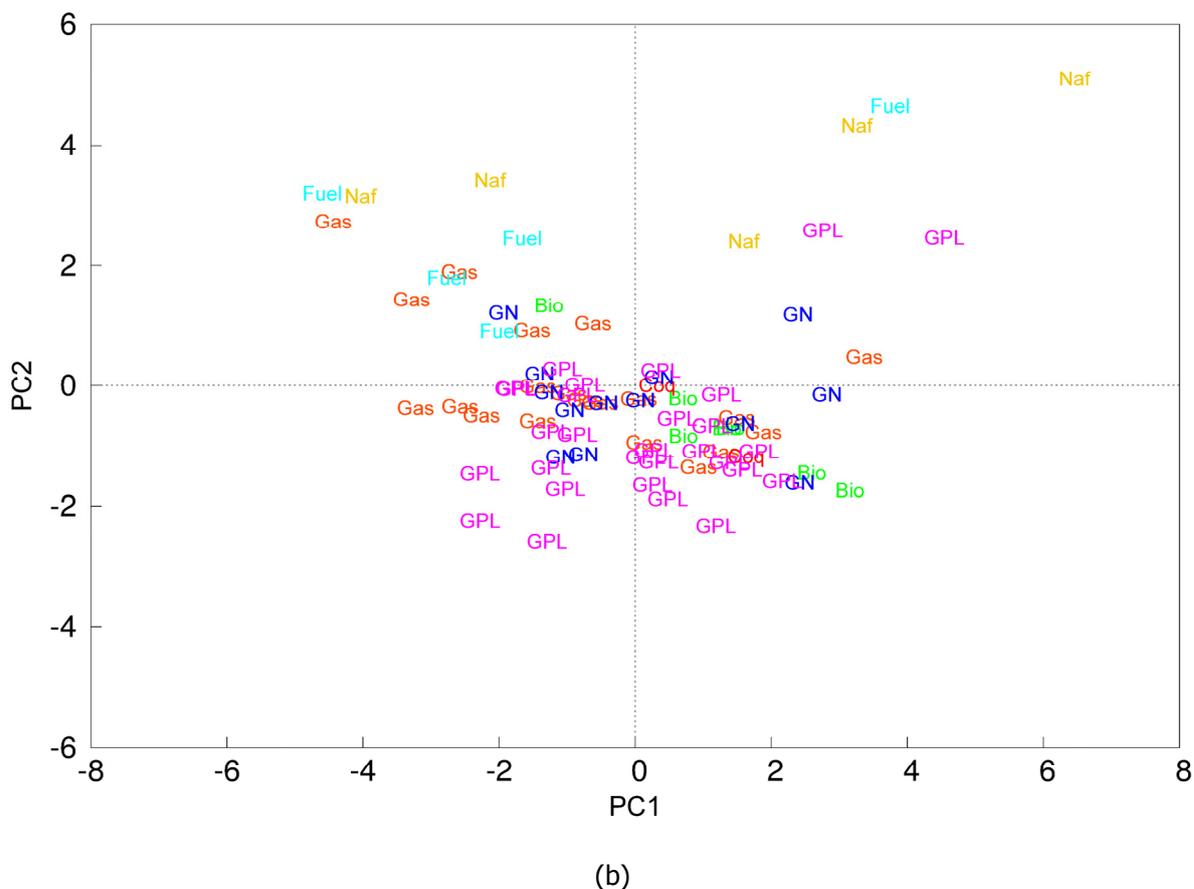


Figura 5.8 Representação dos casos relativos ao tipo de fontes (a) e tipo de combustível (b) no novo sistema de eixos, PC1/PC2, após a aplicação do PCA sobre o conjunto de dados com 17 variáveis. As cores atribuídas estão relacionadas com os diferentes grupos considerados.

A representação a duas dimensões (PC1 versus PC2) permite a discriminação visual entre as diferentes tipologias de instalação e os tipos de combustíveis (para mais detalhe consultar as correspondências das figuras no Anexo V).

A complexidade deste tipo de sistemas, tal como referido em inúmera bibliografia⁽⁶⁰⁾ é aqui confirmada. Neste caso específico são duas as classes em simultâneo – tipologia de instalação e combustível – utilizadas para a caracterização do sistema. Sem a conjugação destas duas classes a interpretação do mesmo poder-se-ia tornar menos consistente, dado que, no conjunto de dados, por exemplo, temos objetos correspondentes a fontes da mesma tipologia com combustível diferente e fontes de tipologia diferentes com mesmo combustível, que podem apresentar comportamentos e características distintas.

Os resultados da figura 5.7 (*scree plot*) e da tabela 5.3 indicam que o maior poder de discriminação reside na primeira componente (PC1). O primeiro valor próprio está acima da média (1) e é cerca do dobro superior ao segundo. No entanto, a representação dos *scores* no plano PC1/PC2, na Figura 5.8, indica a existência de uma sobreposição acentuada dos grupos relativos à tipologia da instalação (figura

5.8 (a) e ao tipo de combustível (figura 5.8 (b) na primeira componente, o que não se verifica na segunda componente. Esta observação sugere que a PC2, embora com um valor próprio inferior ao da PC1, contenha, também, informação relevante para discriminar entre os grupos considerados (combustível e tipo de instalação de combustão).

A tabela 5.5 indica a relevância de cada variável original na descrição da variabilidade global dos dados. A primeira componente retém essencialmente informações sobre CO₂, O₂, massa molecular (Mas), características de escoamento (gás seco, CEGsec), NO_x e humidade (Hum). A segunda componente está relacionada com as características de escoamento (gás seco e húmido - CEGsec e CEGhum, respetivamente), a velocidade (Vel), SO₂, NO_x, a pressão ambiente (PressA) e de escoamento (PressE).

Tabela 5.5 Valores das *loadings* para as duas primeiras componentes¹³⁷.

Variável	PC1	PC2
TempA	-0.008	-0.213
PressA	0.228	-0.293
TempE	-0.206	-0.113
PressE	0.222	-0.288
Hum	-0.256	-0.027
Vel	0.190	0.376
O ₂	0.400	0.033
CO ₂	-0.403	-0.003
Mas	-0.355	0.051
Iso	-0.012	0.112
CEGhum	0.270	0.414
CEGsec	0.276	0.408
Part	-0.046	0.200

¹³⁷ Os valores a negrito correspondem aos *loadings* das variáveis que têm maior contribuição nas componentes.

Variável	PC1	PC2
SO ₂	-0.201	0.337
NO _x	-0.263	0.309
CO	0.129	-0.062
COVs	0.166	-0.153

A seleção das variáveis foi baseada no critério dos *loadings* superiores a $1/\sqrt{m}$, sendo *m* o número de variáveis ⁽⁷⁵⁾.

Na figura 5.9 apresenta-se o impacto das variáveis originais (em valor absoluto) sobre as componentes consideradas (PC1 e PC2).

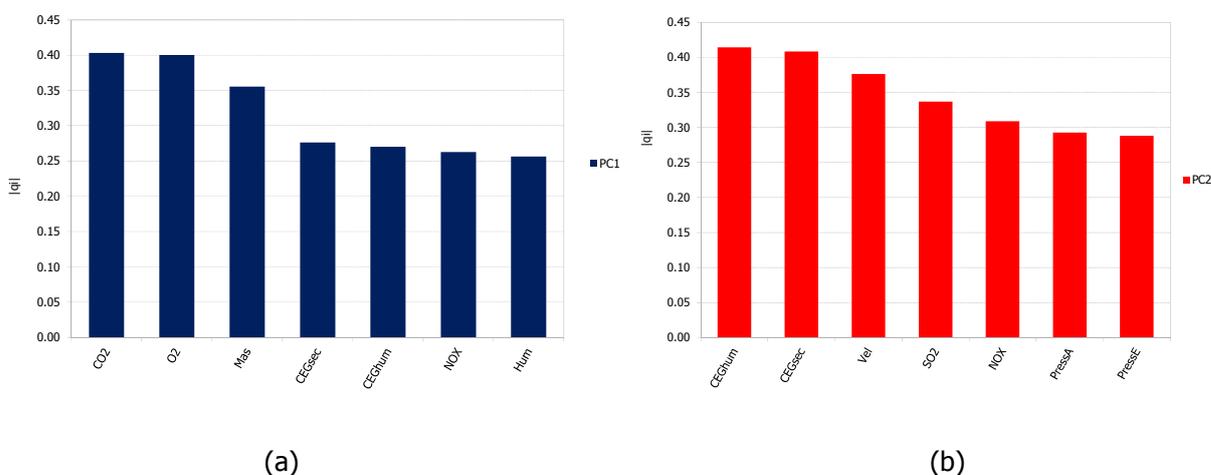


Figura 5.9 - Impacto das variáveis originais sobre as duas primeiras componentes. As variáveis encontram-se representadas por ordem decrescente de importância: (a) CO₂ > O₂ > Mas > CEGsec > CEGhum > NO_x > Hum, (b) CEGhum > CEGsec > Vel > SO₂ > NO_x > PressA > PressE.

Da figura 5.9 a) podemos verificar que, no caso da PC1 as variáveis com maior impacto são o CO₂ e O₂. No extremo oposto temos a variável Hum, com menor impacto.

No caso do PC2 (figura 5.9 b) as variáveis com maior impacto são os caudais, a velocidade de escoamento, os teores de NO_x e SO₂ (todos com impacto positivo), e as variáveis PressA e PressE com menor impacto, sendo este negativo.

Na figura 5.10 encontram-se representadas as variáveis em estudo no novo sistema de eixos formado pelas duas primeiras componentes. Esta representação suporta as afirmações anteriores, sendo visíveis as variáveis responsáveis pela distribuição dos grupos ao longo da primeira e da segunda componente.

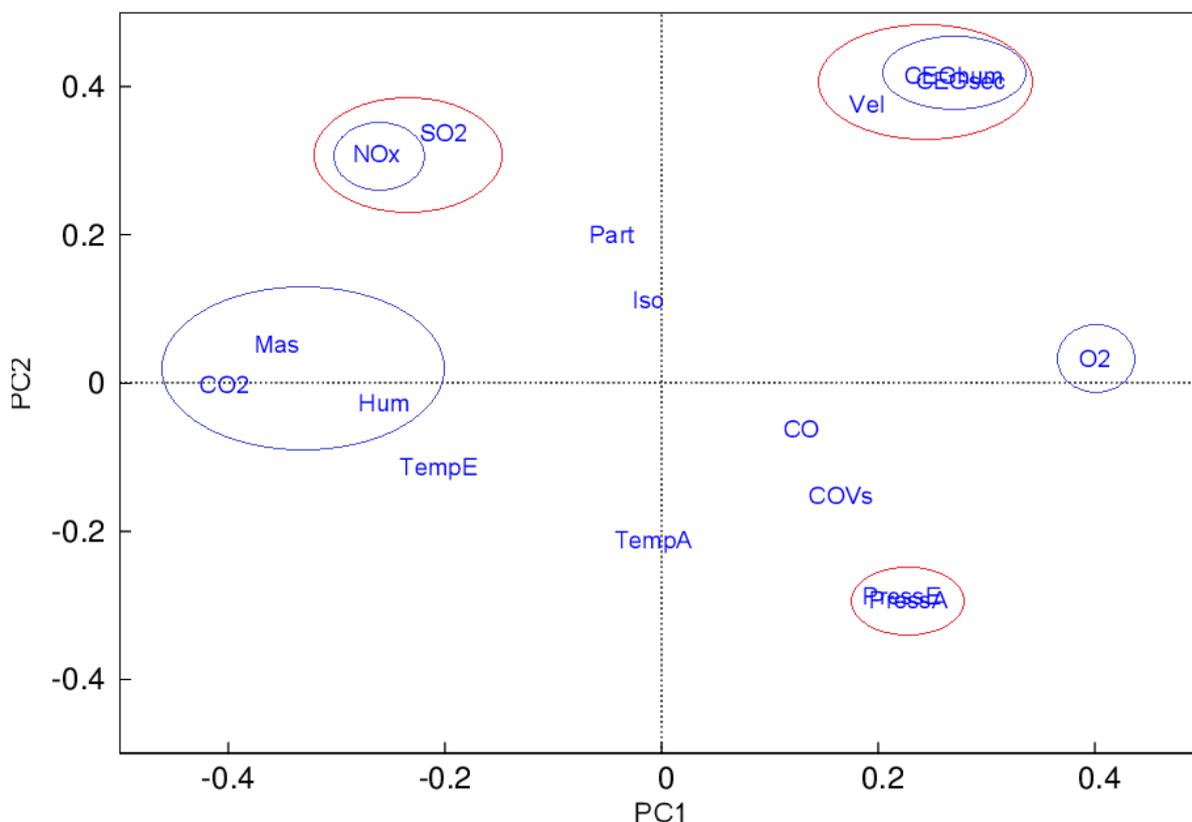


Figura 5.10 – Representação das variáveis originais no novo sistema de eixos (PC1 vs PC2). Identificadas com círculo azul as variáveis com maior impacto na componente PC1). Identificadas com círculo vermelho as variáveis com maior impacto na componente PC2.

Considerando o PC1, e analisando a posição das *loadings*, representadas na figura 5.10, podemos observar que, no extremo negativo do eixo PC1 estão localizados os objetos com níveis mais elevados das variáveis CO₂, Mas, Hum, NO_x. No extremo positivo do PC1 a variável O₂ apresenta uma posição de destaque. No eixo PC1 as duas variáveis que mais se evidenciam pela localização em extremos opostos são o CO₂ e o O₂. Do ponto de vista matemático, existem evidências que um nível mais baixo de uma das variáveis pode ser compensado pela presença de níveis mais elevados de outra variável do mesmo conjunto. Um exemplo, bastante claro da complementaridade, é a relação das variáveis associadas ao CO₂ e O₂ no eixo PC1, que será adiante analisada em contexto prático.

A diferença entre os grupos ao longo do eixo PC2 (consultar Figura 5.10), reside nas variáveis que representam as características de escoamento, velocidade, SO₂, NO_x e na pressão (pressão ambiente de escoamento¹³⁸). Objetos situados no lado positivo do eixo PC2 apresentarão valores elevados de velocidade de escoamento e de caudais (CEGhum, CEGsec)¹³⁹ e apresentarão também concentrações mais elevadas para os poluentes SO₂ e NO_x. Os objetos com níveis inferiores destas variáveis estão localizados no extremo oposto deste eixo. Esta discriminação, embora não completamente clarificada do ponto de vista prático, sugere que o eixo PC2 possa caracterizar o tipo de instalação de combustão associada ao objeto.

Nesta fase, e de forma a podermos efetuar uma interpretação dos resultados obtidos por PCA em contexto industrial é necessário compreender o conjunto de dados que estamos a processar. Relembrando que conjunto de dados é constituído por fontes às quais está associado um processo de combustão, a explicação para a complementaridade das variáveis de relevo no PC1, reside na própria reação de combustão. Numa combustão a maior presença de O₂, na câmara de combustão, permite uma oxidação mais eficaz, traduzindo-se num teor mais elevado de CO₂ (consultar figura 5.11). Na prática esta relação de complementaridade é uma das formas indiretas de avaliar a eficácia do processo de combustão. É sabido que uma maior eficiência na combustão é obtida com um relação ótima combustível/ar que se caracteriza por algum excesso de ar¹⁴⁰, de modo a manter um teor de O₂ que autossustente a chama. A razão ótima de combustível/ar, depende do tipo de combustível em utilização, nomeadamente se temos combustíveis sólidos, líquidos ou gás⁽⁵³⁾. No caso deste trabalho, estamos a lidar com combustíveis de características físico químicas tão distintas como um gás natural ou uma nafta. No sistema em estudo, e dado que pretendemos explorar relação das variáveis medidas, com os grupos tipo de combustível e tipo de instalação de combustão associada, estes resultados são coerentes confirmando que componente PC1 poderá caracterizar o tipo de combustível.

¹³⁸ As pressões como, já referido, sendo uma variável com significado na descrição do sistema, em termos práticos, não permite fazer distinção das características que estamos a explorar.

¹³⁹ Consequência da correlação positiva existente entre as variáveis CEGhu, GEGsec e velocidade para o mesmo objeto.

¹⁴⁰ O excesso de ar num processo de combustão é determinado pela expressão seguinte: $Exc_{ar} = \frac{CO_2_{max}}{CO_2_{medido}}$, onde CO_2_{max} é um valor específico do combustível.

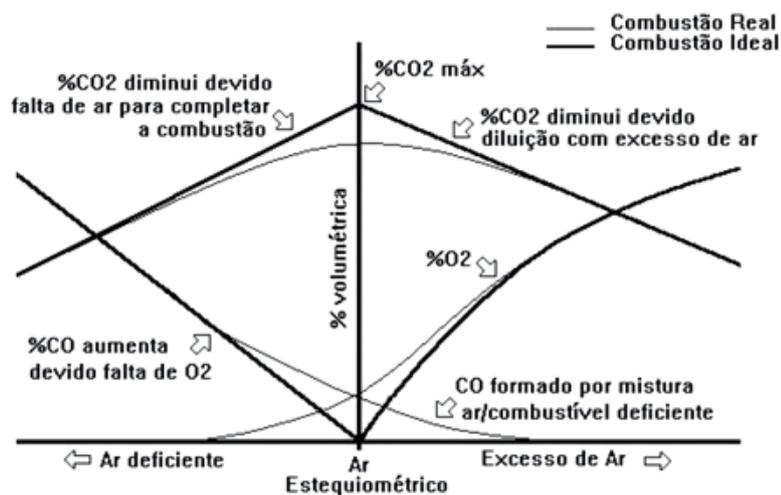


Figura 5.11 – Representação de um diagrama geral de combustão, apresentando os diferentes efeitos da razão combustível/ar na eficácia da combustão (fonte ⁽⁵³⁾).

No que se refere às restantes variáveis com impacto no componente PC1, a massa molecular (Mass) do efluente depende diretamente dos contaminantes na corrente gasosa, e por consequência dos teores de CO_2 e O_2 ¹⁴¹. A humidade do efluente, variável com menor impacto no componente PC1, encontra-se na prática industrial, dependente do teor de humidade do combustível (se sólido), bem como da eficácia da reação de combustão. A localização desta variável permite verificar que, quando mais completa é a combustão, maior o teor de humidade. Finalmente, o poluente NO_x , que como vimos no capítulo 3, tem a sua principal origem no processo de combustão, resultante de um conjunto complexo de reações, encontra-se numa posição quase oposta da variável O_2 . Isto é espectável, pois uma das medidas primárias na redução das emissões de NO_x , é exatamente a diminuição da razão combustível/ar para condições próximas da estequiometria da reação.

Em termos instalações de combustão, neste trabalho os dados recolhidos incluíram caldeiras (equipamento de combustão largamente utilizado na maioria dos sectores industriais como fonte de produção de vapor para aquecimento), constituindo as caldeiras o maior conjunto de objetos na base de dados estudada. Os fornos que contribuíram para a constituição da base de dados, são provenientes de sectores de atividade distintos entre si.

No grupo dos fornos, estes possuem diferentes características construtivas e capacidades de operação muito distintas pois provêm de diferentes sectores de atividade: fornos utilizados na indústria de fundição de metais, fornos utilizados no sector de construção, nomeadamente em centrais de produção

¹⁴¹ A massa molecular do ar seco e sem contaminantes é 28.97 kg/kmol. O valor normal para um efluente gasoso varia entre 29 e 30 kg/kmol.

de betuminosos, e por fim os dois grupos formados por fornos utilizados na indústria metalomecânica, e outros fornos, englobando sectores como, por exemplo o agroalimentar. Enquanto os fornos de centrais betuminosas são, do ponto de vista construtivo, similares, os da indústria de fundição de metais podem ter características muito diferentes. Os metais e ligas metálicas diferentes utilizadas por indústrias do mesmo sector, traduzem-se numa capacidade operativa diferente, em temperaturas de fusão diferentes, e inclusive a diferentes tipos de queimadores¹⁴².

Tendo em conta a representação das variáveis originais no novo sistema de eixos PC1/PC2 e representado na figura 5.12, e a tipologia de fontes utilizada, podemos indicar, que neste caso específico os caudais, a velocidade (ambas relacionadas), e os poluentes SO_2 , e NO_x poderão ser considerados como caracterizadores do tipo de instalação associada (forno ou caldeira).

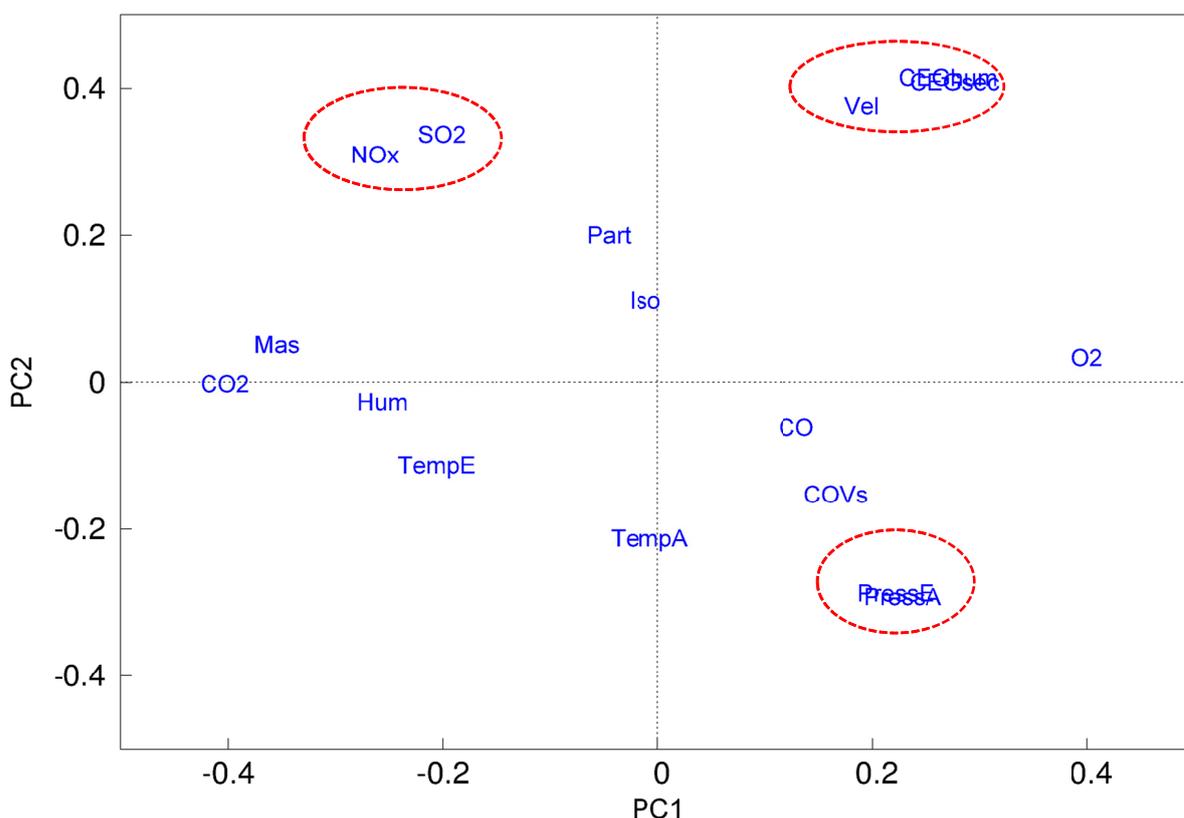


Figura 5.12 – Representação das variáveis originais no novo sistema de eixos (PC1 vs PC2). Identificadas com círculo vermelho as variáveis com maior impacto no PC2.

¹⁴² A construção e geometria de um queimador é função do tipo de combustível que utiliza (se combustível gasoso, líquido ou sólido), e também do tipo de fonte de queima associada.

As variáveis com maior impacto no PC2, e portanto na distinção da tipologia de instalação, são os caudais de escoamento (e a velocidade), as pressões (ambiente e de escoamento) e as variáveis correspondentes aos poluentes NO_x e SO_2 . Recorrendo aos gráficos da figura 5.7, verificamos que nos extremos positivos dos dois eixos encontramos essencialmente fornos do sector da fundição e construção. Estes fornos têm tipicamente valores elevados para os caudais de escoamento. Tendo em conta que o PC2 nos indica o tipo de instalação, e continuando na classe dos fornos, verificamos na mesma figura, que na parte negativa do eixo do PC2, encontramos fornos de indústrias mais “leves”. Estes são caracterizados por caudais mais reduzidos, o que se encontra de acordo com a prática industrial. A confirmar esta distinção, estes objetos terão, níveis mais reduzidos dos poluentes NO_x e SO_2 (observação também confirmada pela interpretação da localização das variáveis na PC1).

Estando caracterizadas os componentes PC1, e PC2, bem como o tipo de informação que contém, serão nesta fase discutidos alguns exemplos concretos. Tendo em conta a complexidade do sistema, iremos usar as informações complementares presentes nas duas componentes.

Consideremos os casos correspondentes ao grupo constituído por fontes com combustível GPL e que se identifica no gráfico da Figura 5.13. Verifica-se que existe um grupo maior correspondente ao GPL no lado negativo do eixo PC2. Esta observação sugere, ao nível de PCA, que estes objetos apresentam teores reduzidos de NO_x e SO_2 , bem como velocidades de escoamento reduzidas. Como sugerido anteriormente, e considerando que os teores de NO_x e SO_2 poderão caracterizar o tipo de fonte, então as fontes incluídas neste grupo (GPL) estão associadas a níveis reduzidos daqueles dois poluentes. Na prática este conjunto inclui os fornos de metalomecânica (FE), e também outros fornos industriais (designados por FSI), que se distinguem das restantes classes, pelas características construtivas e operativas. Pode-se acrescentar que este grupo apresenta preferencialmente temperaturas de exaustão baixas (facto que é confirmado pela localização da variável TempE, na parte negativa do eixo PC2). No entanto, podemos também constatar, através da mesma representação, que dois elementos da classe GPL surgem no 2º quadrante, tendo sofrido uma deslocação no sentido positivo do eixo PC2. A deslocação destes dois elementos ao longo da componente PC2 é resultante de serem diferentes tipos de instalações de combustão (uma caldeira e um forno). Como nota interessante, estes dois objetos pertencem ao mesmo sector industrial (sector de construção – centrais betuminosas).

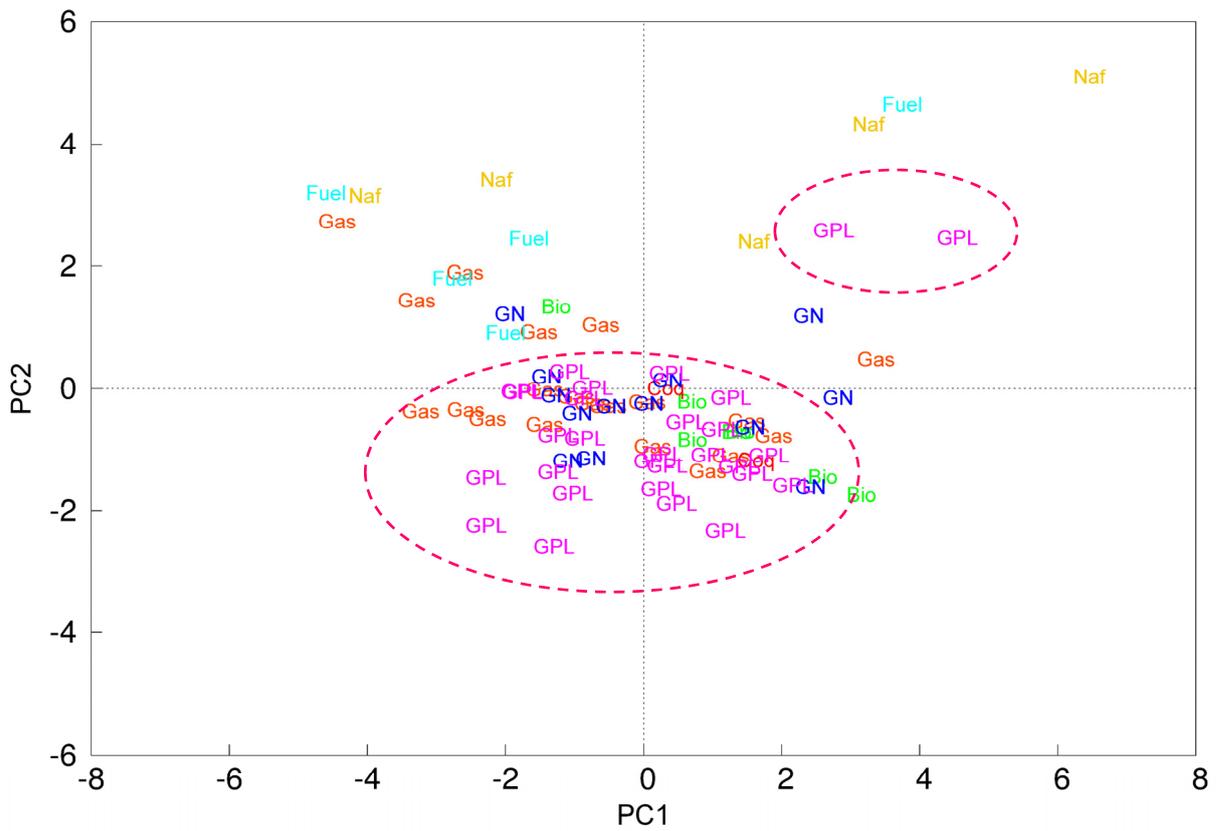


Figura 5.13 Identificação do conjunto GPL: dois grupos distintos.

Outro exemplo, é o conjunto formado pelas Naftas identificado na figura 5.14 Estes elementos apresentam uma maior dispersão ao longo da componente PC1.

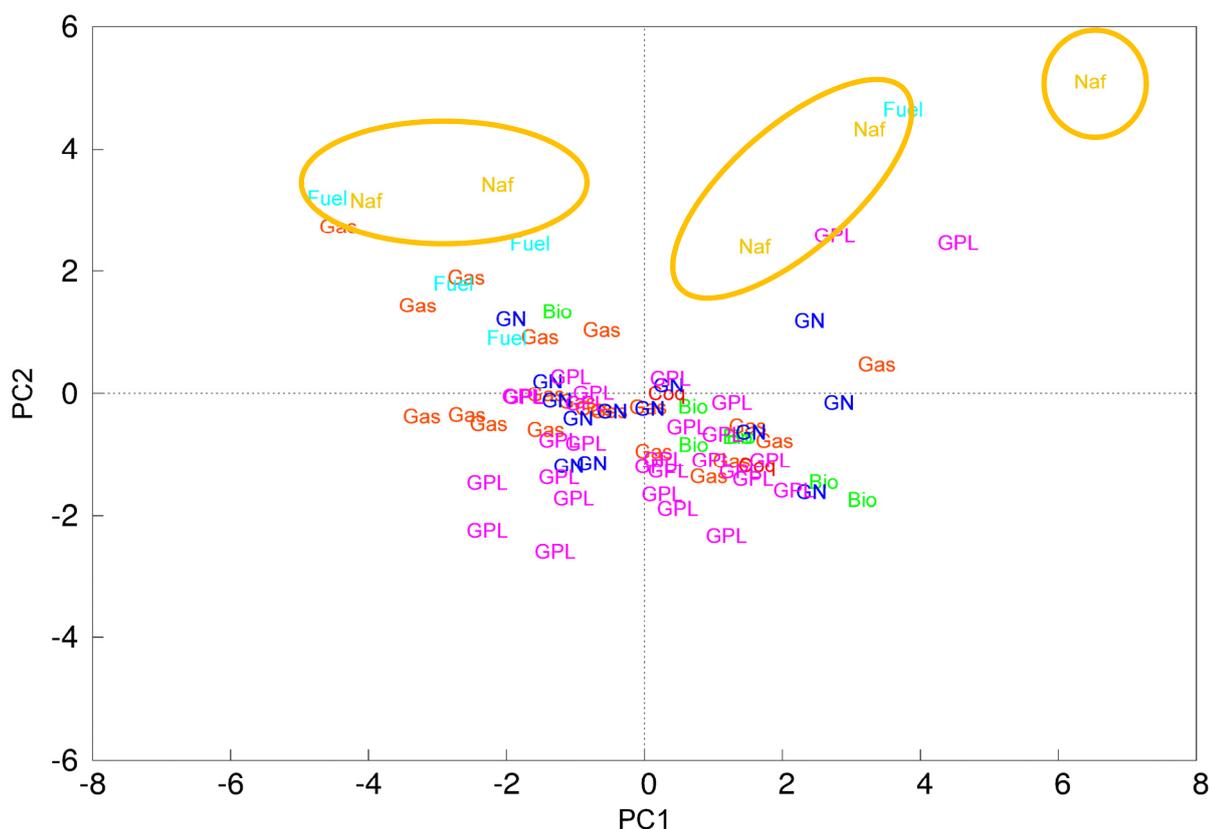


Figura 5.14 Identificação do conjunto Naftas: dois grupos distintos e um objeto isolado.

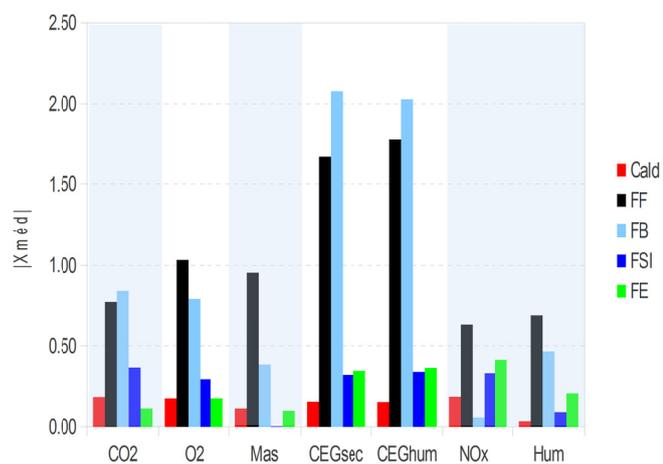
Os elementos situados no 1º quadrante estão associados a teores mais elevados de CO₂ e NO_x, o que não se verifica com os restantes elementos. Outra observação importante é a posição isolada de um elemento deste grupo nos extremos positivos dos dois eixos, como assinalado na figura 5.14, a laranja. Este elemento corresponde a um forno de fundição para o qual foi medido um teor de oxigénio de 20%. Este ponto pode ser justificado por várias razões: a existência, voluntária ou não, de diluição com ar efluente, desafinação de queimadores, ou eventual sobredimensionamento do próprio equipamento. Não existindo justificação técnica possível, este ponto pode ainda ser considerado nesta avaliação como *outlier*.¹⁴³

Com base na média¹⁴⁴ das variáveis de maior contribuição para as componentes PC1 (CO₂ > O₂ > Mas > CEGsec > CEGhum > NOX > Hum) e PC2 (CEGhum > CEGsec > Vel > SO₂ > NO_x > PressA > PressE), representadas no gráficos das figuras 5.15 e 5.16, procurámos avaliar a importância destas variáveis na distribuição dos grupos correspondentes ao tipo de instalação (caldeira, forno de fundição,

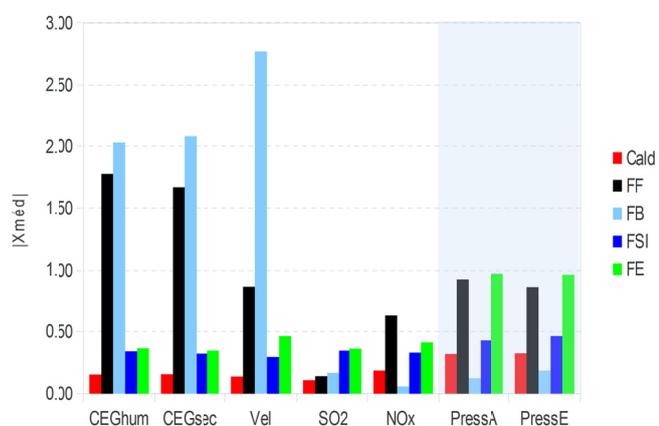
¹⁴³ No tratamento de dados ambientais uma observação pode ser considerada *outlier*, não significando com isso que a medição ou monitorização realizada esteja sujeita falhas ou erros.

¹⁴⁴ Calculada aquando da normalização da matriz original de dados.

forno betuminoso, forno s. industrial e forno sector metalomecânico) e ao tipo de combustível (coque, biomassa, nafta, fuel, gásóleo, gás de petróleo liquefeito e gás natural).

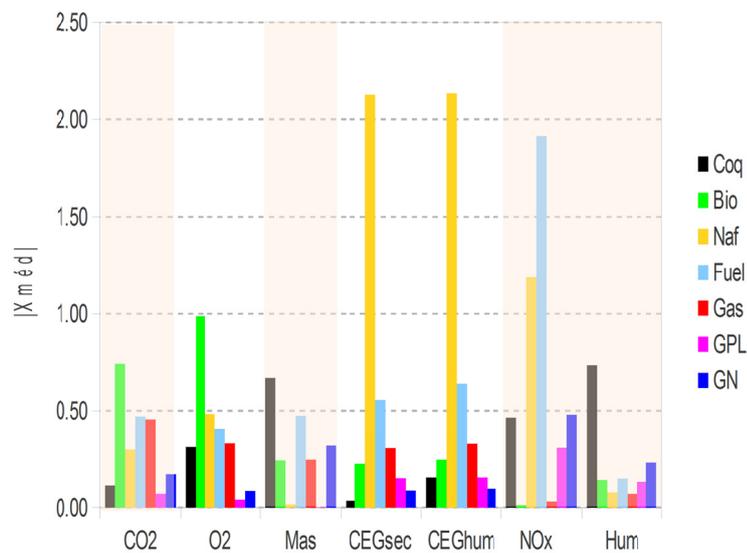


(a)

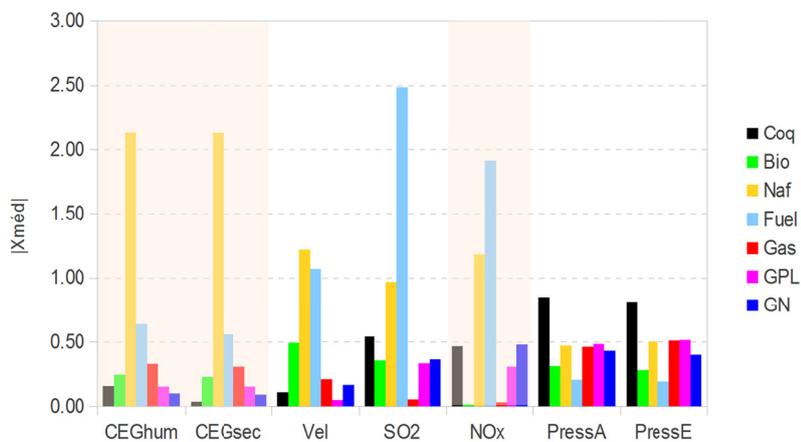


(b)

Figura 5.15 Importância relativa das variáveis de maior contribuição no PC1 (a) e no PC2 (b), baseada no valor médio de cada variável, para os grupos considerados (Cald - caldeira, FF – forno de fundição, FB – forno betuminoso, FSI – forno s. industrial, FE – fornos de sector metalomecânico). A sombreado encontram-se as variáveis com *loadings* negativos nas duas componentes



(a)



(b)

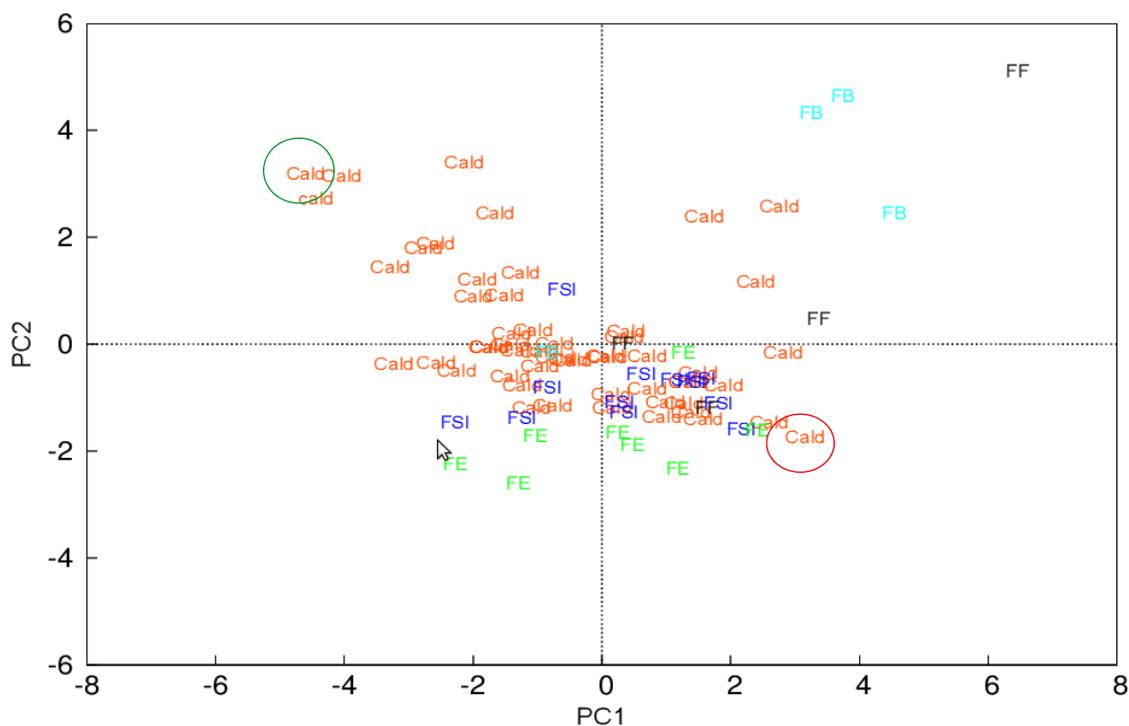
Figura 5.16 Importância relativa das variáveis de maior contribuição no PC1 (a) e no PC2 (b), baseada no valor médio de cada variável, para os grupos considerados (Coq - coque, Bio - biomassa, Naf - nafta, Fuel – fuel, Gas - gasóleo, GPL – gás propano liquefeito e GN – gás natural). A sombreado encontram-se as variáveis com *loadings* negativos nas componentes consideradas.

Com base nesta informação podemos concluir que, no grupo dos fornos betuminosos e dos fornos de fundição (localizados nos extremos positivos dos eixos PC1 e PC2), predominam valores elevados de O₂ e características de escoamento (CEGHum e CEGsec) e velocidade com valores mais elevados que os restantes objetos.

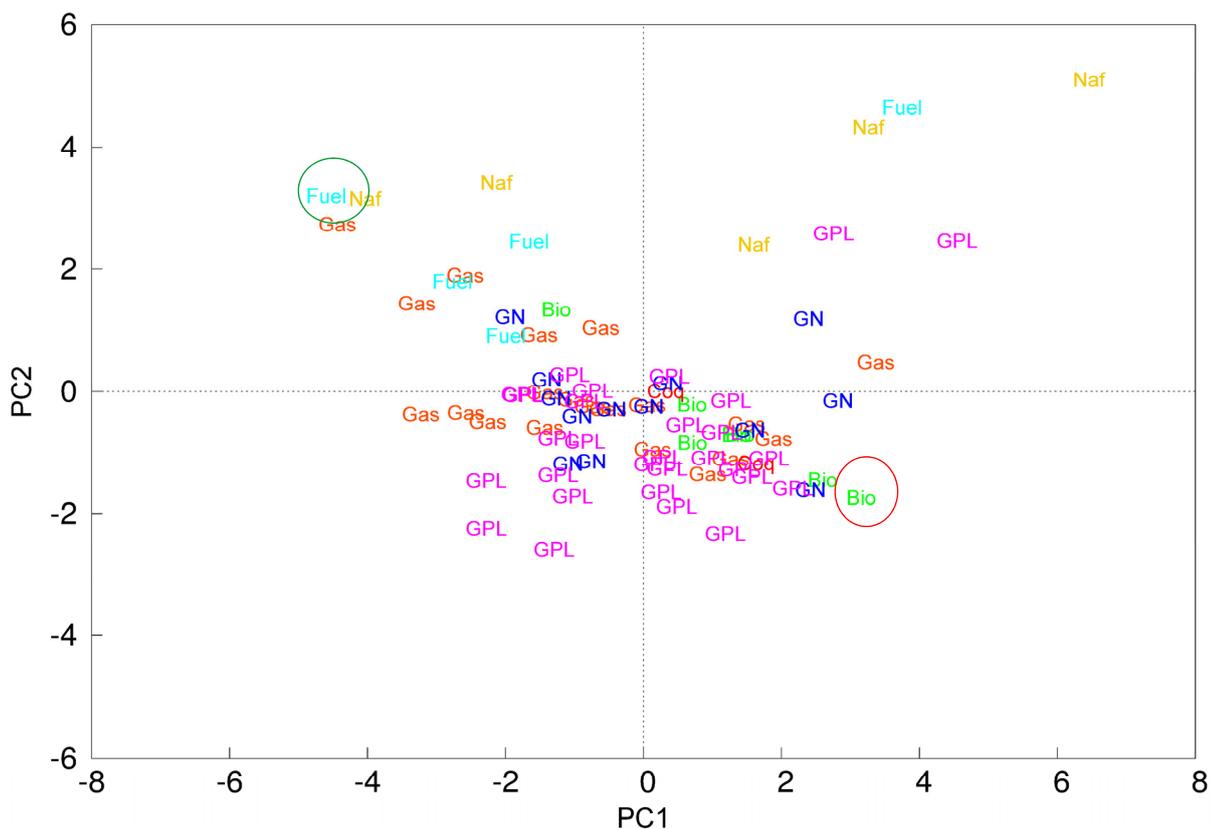
Por outro lado, os casos correspondentes às caldeiras, localizadas maioritariamente no extremo negativo do eixo PC1, representam níveis de O₂, CEGHum e CEGsec mais baixos, apresentando níveis mais elevados de CO₂, NO_x e Mass. A posição dos casos relativos aos fornos de fundição e aos fornos betuminosos no eixo PC2 é justificada pelos níveis elevados de CEGHum e CEGsec e Vel,.

Pela análise do gráfico da figura 5.12 podemos concluir que, o grupo das naftas apresenta valores mais elevados de caudal e velocidade, e que no PC2 são influenciadas pelos valores de velocidades, NO_x e SO₂.

Como pudemos verificar a interpretação dos resultados obtidos por PCA indica que o sistema é muito complexo. Consideremos agora os objetos assinalados na figura 5.17.



a)



(b)

Figura 5.17 Representação dos casos relativos ao tipo de instalação de combustão (a) e tipo de combustível (b) no sistema PC1/PC2. Identificação de dois elementos distintos. Considera-se o primeiro elemento o indicado a verde, e o segundo elemento indicado a vermelho.

Considerando estes dois objetos, podemos dizer que a sua localização em quadrantes opostos, é explicada na PC1, pela tipologia de combustível (fuel e biomassa). A componente PC1 é caracterizada pelas variáveis CO_2 e O_2 , significando com isso que as duas caldeiras estão em condições operativas de queima distintas. A razão ar/combustível pode ser diferente, poderá existir eventual desafinação de queimadores. Os objetos são distinguidos na componente PC2, não especificamente pelo tipo de instalação associada, pois trata-se de uma caldeira, mas aqui associada a diferentes sectores industriais (o primeiro elemento, a verde, pertence ao sector têxtil, e o segundo elemento, a vermelho, pertence ao sector agro industrial).

Após o processamento da informação por PCA, foi realizada a análise deste conjunto de dados pelo método dos mínimos quadrados parciais, cujos resultados e discussão se apresentam na secção seguinte, tendo como objetivo conhecer a influência das variáveis nos fatores resposta considerados, e caracterizar mais claramente o sistema.

5.2.2.2 Análise por mínimos quadrados

O PCA evidenciou que o conjunto de dados considerado ($N=82$, $M=17$), representativo do sistema em estudo é um muito complexo, no qual a discriminação entre os objetos resulta da contribuição de vários fatores. Por esta razão, foi aplicado o método por mínimos quadrados parciais para identificar o modo como as variáveis são responsáveis pelas respostas correspondentes ao tipo de combustível e no tipo de instalação associada. Os preditores, codificados do mesmo modo que no PCA, podem ser lembrados por consulta da tabela 5.1 da secção anterior.

Neste caso específico, são consideradas como respostas 2 variáveis associadas ao tipo de combustível e ao tipo de instalação, y_1 e y_2 , respetivamente. Do conjunto de preditores (variáveis) fazem parte todas as características de escoamento e parâmetros auxiliares (12 no total) e dos poluentes primários considerados (5 no total). No tipo de combustível foram atribuídos valores de 1 a 7, correspondentes aos combustíveis coque, biomassa, nafta, fuel, gasóleo, GPL e Gás natural, respetivamente. No tipo de instalação foram definidos valores e 1 a 5, correspondendo, respetivamente a Caldeira, Forno F, Forno B, Forno SI e Forno E.

Nos parágrafos seguintes apresentam-se os resultados da análise por PLS.

Análise do número de fatores latentes (y_1 e y_2)

Nesta análise vão ser estabelecidas duas respostas, correspondentes à tipologia de combustível e tipologia de instalação. A tabela 5.6 traduz os resultados relativos à aplicação o métodos PLS, mostrando as percentagens de recuperação da informação associada às resposta, em função dos preditores.

Tabela 5.6 Resultados do PLS relativos aos preditores e à descrição da resposta à descrição do tipo de combustível e do tipo de instalação ¹⁴⁵¹⁴⁶

#	SSx(i)	VarX	ExpVX	CumX	SSy(i)	VarY	ExpVY	CumY	b(i)
0	1377	100	0.00	0.00	162.00	100.00	0.00	0.00	0.00
1	1190	86.44	13.56	13.56	119.90	74.01	25.99	25.99	6.49
2	914.2	66.39	20.05	33.61	104.54	64.53	9.48	35.47	3.92
3	667.6	48.48	17.91	51.52	102.21	63.09	1.44	36.91	1.53
4	520.4	37.79	10.69	62.21	99.98	61.72	1.37	38.28	1.49
5	414.9	30.14	7.66	69.86	98.01	60.50	1.22	39.50	1.41
6	366.9	26.64	3.49	73.36	94.15	58.12	2.38	41.88	1.96
7	281.5	20.44	6.20	79.56	92.76	57.26	0.86	42.74	1.18
8	253.7	18.42	2.02	81.58	89.71	55.38	1.88	44.62	1.75
9	223.6	16.24	2.18	83.76	88.40	54.57	0.81	45.43	1.15
10	172.1	12.50	3.74	87.50	88.12	54.40	0.17	45.60	0.52
11	132.7	9.64	2.86	90.36	87.88	54.25	0.15	45.75	0.49
12	91.13	6.62	3.02	93.38	87.71	54.14	0.10	45.86	0.41
13	64.09	4.65	1.96	95.35	87.62	54.09	0.06	45.91	0.30
14	16.10	1.17	3.48	98.83	87.49	54.01	0.08	45.99	0.36
15	2.22	0.16	1.01	99.84	86.80	53.58	0.43	46.42	0.13
16	0.13	0.01	0.15	99.99	84.66	52.26	1.32	47.74	0.06
17	0.00	0.00	0.01	100.00	83.08	51.29	0.97	48.71	0.01

¹⁴⁵ Onde # - número de fatores latentes, SS_{x(i)} - soma de quadrados em X, Var X - variância de X (informação contida nos preditores), ExpVX - informação usada para um dado fator latente, CumX - variância cumulativa de X, SS_{y(i)} - soma de quadrados em Y, VarY - variância de Y informação contida na resposta, Exp VY - informação usada para um dado fator latente, CumY - variância cumulativa de Y e b(i) coeficiente de modelação.

¹⁴⁶ A negrito encontram-se assinalados os dados mais relevantes.

Para estabelecer qual o número mínimo de fatores latentes que devem ser considerados para descrever o sistema em causa é necessário estabelecer critérios de seleção e rejeição de fatores latentes. Um dos critérios utilizados, consiste em representar o valor do coeficiente de modelação, $b(i)$, ou a variância descrita por cada fator, através de um gráfico *scree plot*. Os fatores latentes relevantes são identificados visualmente por estarem acima da contribuição basal. Na Figura 5.16 encontram-se representados graficamente os valores dos coeficientes de modelação, $b(i)$, em função do número de fatores latentes correspondentes.

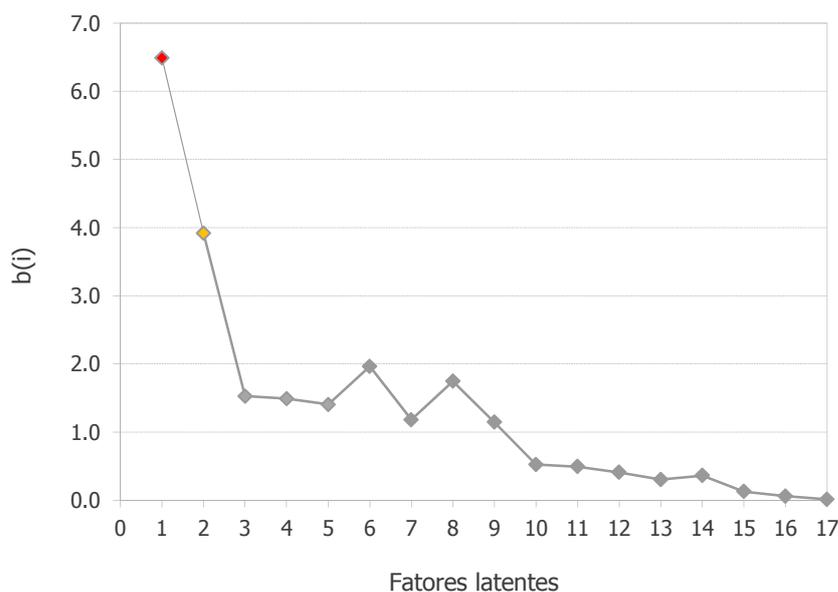


Figura 5.18 Representação dos coeficientes do modelo $b(i)$ em função do número de fatores latentes.

O gráfico do *scree plot*, representado na figura 5.16 indica que o primeiro fator latente (FL1) é o mais relevante, confirmado pelos dados da tabela 5.6. Da tabela 5.6 verificamos que este fator (FL1) utiliza 13.6% da informação contida no subespaço dos preditores (X) para descrever 26.0% da resposta (Y). O fator FL2 é o segundo mais relevante (destacado acima da contribuição basal no *scree plot*). Da tabela 5.5 constata-se que este fator (FL2) utiliza cerca de 20% da informação adicional dos preditores (X), para descrever mais 9.5% da resposta (Y). No máximo, com 17 fatores latentes, só se consegue descrever 48.7% da informação contida no subespaço das respostas (Y), apesar de ter utilizado 100% da informação contida nos preditores (X). Esta análise permite concluir que o FL1 é de facto o mais relevante, dado que, este fator consegue obter a descrição de 26.0% da informação em Y e esta só será descrita com todos preditores (17 no total) até 48.7%. Este primeiro fator latente consegue dar resposta a 53.3% do que é possível descrever. Introduzindo o segundo fator latente consegue-se

reproduzir mais 19.5% da informação possível de ser descrita, perfazendo um total de 72.8% da totalidade da informação.

A análise dos *loads* em X e Y permite avaliar o impacto das variáveis nas resposta ou seja as relações mais relevantes entre preditores e respostas.

Na tabela 5.7 encontram-se destacadas as variáveis de maior contribuição para os dois primeiros fatores latentes. O primeiro fator latente relaciona o tipo de combustível (0.905) com 6 das 17 variáveis. O segundo fator latente apenas considera a descrição da tipologia da instalação (fonte, 0.901) em função de 5 preditores.

Tabela 5.7 Valores correspondentes ao peso das variáveis originais (*loadings*) nos primeiros dois fatores latentes¹⁴⁷.

Variável	FL1	FL2
TempA	0.163	0.337
PressA	0.133	0.534
TempE	0.064	0.082
PressE	0.155	0.534
Hum	0.057	0.003
Vel	-0.079	0.055
O2	-0.158	0.293
CO2	0.008	-0.239
Mas	-0.031	-0.102
Iso	-0.257	0.050
CEGhum	-0.176	0.110
CEGsec	-0.159	0.114
Part	-0.537	0.118
SO2	-0.312	-0.062
NOx	-0.343	-0.112
CO	-0.453	0.075
COVs	-0.248	0.300
Combustível	0.905	0.433
Instalação	0.425	0.901

¹⁴⁷ A negrito apresentam-se as variáveis com maior impacto em FL1 e FL2.

Nos gráficos da figura 5.19 estão representadas, por ordem decrescente de relevância, a contribuição das variáveis nos primeiros dois fatores latentes.

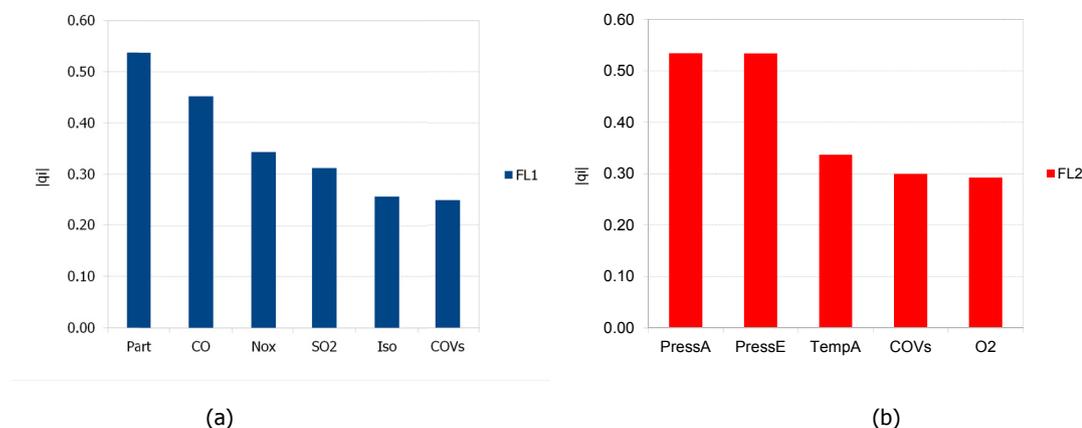


Figura 5.19 Contribuição das variáveis mais relevantes no primeiro (a) e no segundo fator latente (b).

Considerando a figura 5.19 podemos afirmar que o primeiro fator latente (FL1) contém informações das variáveis Part., CO, NO_x, SO₂, Iso e COVs, e relacionadas com o combustível (tratam-se de variáveis que incluem poluentes). O segundo fator latente (FL2) contém informação relativa às variáveis PressA, PressB, TempA, COVs e O₂, em que ressaltam as variáveis associadas a parâmetros auxiliares e de escoamento. Embora com contribuição de -0.257 no FL1, a variável isocinetismo é neste caso uma variável que não pode ser aumentada ou diminuída no sentido de alterar a resposta. Na prática, e como vimos esta variável é um parâmetro de carácter normativo para a amostragem de poluentes particulados, e tem de cumprir os intervalos estabelecidos nas normas de referência (consultar páginas 59 e 60, do capítulo 4, deste trabalho). Assim no âmbito da discussão prática dos resultados do PLS, não se irá considerar o efeito desta variável nas respostas.

Considerando o resultado das *loadings*, é possível afirmar que, se as variáveis Part, CO, NO_x, SO₂, e COVs aumentarem, a resposta y_1 diminui, ou seja a resposta associada ao tipo de combustível diminui. Por outras palavras, combustíveis como o coque, as naftas e a biomassa (com valores de identificação maiores¹⁴⁸) apresentam valores mais elevados associados aos parâmetros referidos. Combustíveis como o GPL e o gás natural apresentam valores mais baixos para aqueles parâmetros. Este facto é consistente com a prática, nomeadamente para o parâmetro SO₂.

Outra conclusão que se pode retirar desta análise, é o facto da tipologia da instalação depender diretamente das variáveis pressão ambiente e de escoamento (PressA, PressE, respetivamente), da temperatura ambiente (TempA), do teor de COVs e de O₂. Do mesmo modo que anteriormente pode

¹⁴⁸ Relembramos que ao tipo de combustível foram atribuídos valores de 1 a 7, correspondentes aos combustíveis coque, biomassa, nafta, fuel, gasóleo, GPL e gás natural.

afirmar-se que se as variáveis PressA, PressB, TempA, COVs e O₂, aumentarem então a resposta y₂, aumenta¹⁴⁹.

Na aplicação do PLS com duas respostas, verificamos que foram identificadas variáveis que influenciam o sistema, que não tinham sido evidenciadas com a aplicação do PCA. É o caso das variáveis partículas, COVs¹⁵⁰, CO e temperatura ambiente. A aplicação do PLS, a duas respostas (combustível e instalação) parece sugerir que a tipologia de combustível tem como variáveis mais caracterizadoras os poluentes, ao passo que a resposta instalação tem como variáveis mais significativas as características de escoamento e parâmetros auxiliares. Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos na aplicação do PCA.

No sentido de melhor compreender qual o impacto destas variáveis no sistema em estudo, no que se refere ao comportamento dos preditores em resposta individualizada (por tipologia de combustível, e por tipologia de instalação associada), procedeu-se à aplicação do PLS, com respostas individuais. Os resultados obtidos apresentam-se na secção seguinte.

*Análise do número de fatores latentes (y1)*¹⁵¹

A tabela 5.8 traduz os resultados relativos à aplicação o métodos PLS, considerando como resposta a tipologia de combustível (y₁), e mostra as percentagens de recuperação da informação associada à resposta em função dos preditores.

¹⁴⁹ Ao tipo de instalação foram atribuídos valores de 1 a 5 correspondentes às instalações respetivamente a Caldeira, Forno F, Forno B, Forno SI e Forno E.

¹⁵⁰ No tipo de instalação, verifica-se que o parâmetro COVs tem impacto e que apresenta maiores valores para os objetos FE e FSI do que para os restantes.

¹⁵¹ O tipo de combustível tem atribuído valores de 1 a 7, correspondentes aos combustíveis coque, biomassa, nafta, fuel, gasóleo, GPL e Gás natural.

Tabela 5.8 Resultados do PLS relativos aos preditores e à descrição do tipo de combustível (resposta)¹⁵²¹⁵³.

#	SSx(i)	VarX	ExpVX	CumX	SSy(i)	VarY	ExpVY	CumY	b(i)
0	1377	100	0.00	0.00	81.0	100	0.00	0.00	0.00
1	1177	85.5	14.5	14.5	43.9	54.2	45.8	45.8	6.09
2	884	64.2	21.3	35.8	41.7	51.4	2.79	48.6	1.50
3	742	53.9	10.3	46.1	39.8	49.1	2.34	50.9	1.38
4	601	43.6	10.3	56.4	38.1	47.1	2.03	52.9	1.28
5	526	38.2	5.44	61.8	34.9	43.1	3.96	56.9	1.79
6	424	30.8	7.37	69.2	33.2	41.0	2.12	59.0	1.31
7	311	22.6	8.22	77.4	32.2	39.8	1.20	60.2	0.98
8	256	18.6	4.02	81.4	30.9	38.2	1.60	61.8	1.14
9	215	15.6	2.99	84.4	30.4	37.6	0.62	62.4	0.71
10	161	11.7	3.90	88.3	30.2	37.3	0.22	62.7	0.42
11	137	9.95	1.74	90.1	30.1	37.2	0.19	62.8	0.39
12	82.6	6.00	3.95	94.0	30.1	37.1	0.03	62.9	0.15
13	56.1	4.07	1.92	95.9	29.9	37.0	0.16	63.0	0.36
14	41.2	2.99	1.08	97.0	29.4	36.4	0.61	63.6	0.70
15	9.03	0.66	2.34	99.3	29.3	36.1	0.21	63.9	0.41
16	0.27	0.02	0.64	100	29.1	36.0	0.19	64.0	0.40
17	0.00	0.00	0.02	100	28.9	35.7	0.27	64.3	0.47

¹⁵² A negrito apresentam-se os valores de variabilidade explicada mais significativos no sistema.

¹⁵³ Onde # - número de fatores latentes, SS_{x(i)} - soma de quadrados, Var X - variância de X (informação contida nos preditores), ExpVX - informação usada para um dado fator latente, CumX - variância cumulativa de X, SS_{y(i)} - soma de quadrados, VarY - variância de Y informação contida na resposta, Exp VY - informação usada para um dado fator latente, CumY - variância cumulativa de Y e b(i) coeficiente de modelação.

Na figura 5.20 encontram-se representados os valores dos coeficientes de modelação [b(i)] em função do número de fatores latentes.

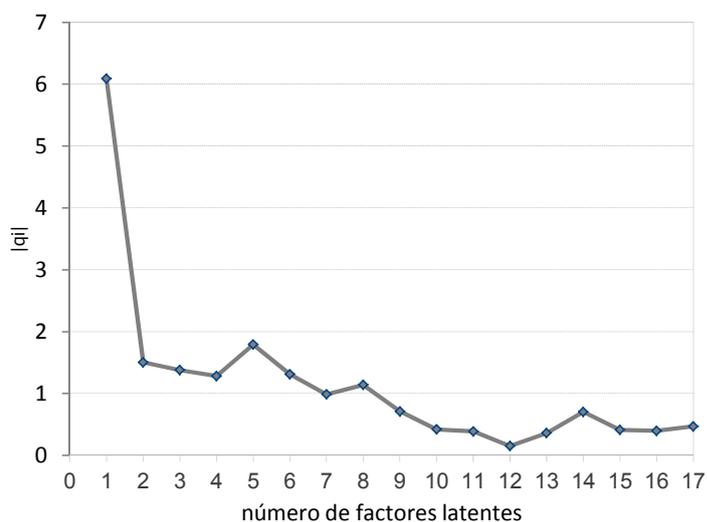


Figura 5.20 Representação dos coeficientes do modelo b(i) em função do número de fatores latentes.

O gráfico de figura 5.20, sugere que o primeiro fator latente (FL1) é o mais relevante (tal como obtido no caso em que considerámos como respostas o tipo de combustível e a tipologia da instalação). Este fator utiliza 14.5% da informação contida no subespaço dos preditores (X) para descrever 45.8% da resposta (tipo de combustível).

No máximo, com 17 fatores latentes, utilizando toda a informação contida nos preditores, apenas se consegue descrever 64.3% da informação contida no subespaço da resposta. Esta análise permite concluir que o FL1 é o mais relevante, dado que, este fator consegue obter a descrição de 45.8% da informação em Y e esta só será descrita com todos preditores (17 no total) até 64.3%. Este primeiro fator latente consegue dar resposta a 71.2% do que é possível descrever. Introduzindo o segundo fator latente consegue-se reproduzir mais 4.3% da informação possível de ser descrita, perfazendo um total de 75.5% da totalidade da informação.

Na tabela 5.9 encontram-se as variáveis de maior contribuição para os dois primeiros fatores latentes, considerando como resposta a tipologia de combustível. O primeiro fator latente relaciona o tipo de combustível com 6 dos 17 preditores. O segundo fator latente apenas considera a descrição do tipo de combustível em função de 5 preditores.

Tabela 5.9 Valores correspondentes ao peso das variáveis originais nos primeiros dois fatores latentes¹⁵⁴.

Variável	FL1	FL2
TempA	-0.048	0.006
PressA	0.042	-0.113
TempE	-0.035	0.386
PressE	0.021	-0.161
Hum	-0.053	0.119
Vel	0.092	-0.261
O ₂	0.242	-0.258
CO ₂	-0.083	0.616
Mas	-0.003	0.239
Iso	0.259	0.052
CEGhum	0.201	-0.214
CEGsec	0.187	-0.249
Part	0.547	0.208
SO ₂	0.277	-0.101
NO _x	0.290	0.131
CO	0.453	0.156
COVs	0.330	0.146
Y_i	FL1	FL2
Combustível	-1	-1

Nos gráficos da figura 5.21 estão representadas, por ordem decrescente de importância, a contribuição das variáveis nos primeiros dois fatores latentes.

¹⁵⁴ A negrito apresentam-se as variáveis com maior impacto em FL1 e FL2.

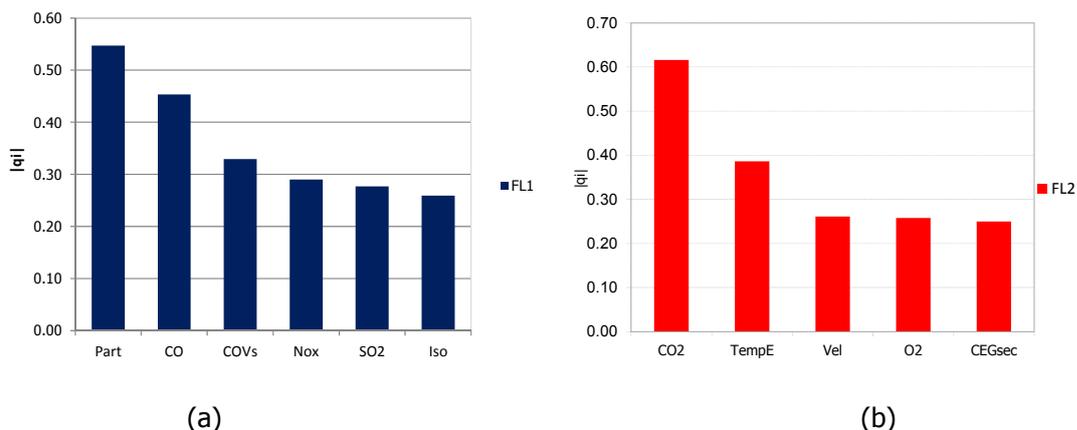


Figura 5.21 Contribuição das variáveis mais relevantes no primeiro (a) e no segundo fator latente (b).

Analisando os resultados da tabela 5.9 e da figura 5.21, podemos afirmar que, se as variáveis Part., CO, COVs, NO_x, SO₂ aumentarem, a resposta associada ao tipo de combustível diminui. Isto significa que, tal como sugerido na abordagem anterior, combustíveis como o coque, as naftas e a biomassa apresentam maiores valores dos parâmetros Part, CO, COVs, NO_x, SO₂. Combustíveis como o GPL e o gás natural apresentam valores mais baixos desses mesmos parâmetros. Esta análise, sugere também que os combustíveis como o coque, as naftas e a biomassa apresentam maiores teores de CO₂ e temperaturas de escoamento (TempE) mais elevadas, que para os restantes combustíveis. O aparecimento, pela primeira vez no processamento dos dados, da variável TempE com peso significativo no FL2, é um importante. Os combustíveis, mais “pesados” fuel, nafta e coque¹⁵⁵, necessitam por norma de maiores temperaturas de queimadores, pelo que este resultado confirma a realidade industrial. Maiores teores de O₂, assim como velocidades e caudais de escoamento mais elevados são características de combustíveis do tipo GPL, gás natural e gasóleo.

Análise do número de fatores latentes (γ_2)¹⁵⁶

A tabela 5.10 traduz os resultados relativos à aplicação o métodos PLS, considerando o tipo de resposta como sendo a tipologia de instalação associada, mostrando as percentagens de recuperação da informação associada às resposta em função dos preditores.

¹⁵⁵ São maioritariamente combustíveis sólidos, que necessitam de queimadores a operar a temperaturas elevadas.

¹⁵⁶ No tipo de instalação foram definidos valores e 1 a 5, correspondendo, respetivamente a Caldeira, Forno F, Forno B, Forno SI e Forno E.

Tabela 5.10 Resultados do PLS relativos aos preditores e à descrição da tipologia da fonte¹⁵⁷¹⁵⁸

#	SSx(i)	VarX	ExpVX	CumX	SSy(i)	VarY	ExpVY	CumY	b(i)
0	1377	100	0.00	0.000	81.0	100	0.00	0.00	0.00
1	1125	81.7	18.3	18.3	61.3	75.7	24.3	24.3	4.44
2	856	62.1	19.6	37.9	59.3	73.2	2.54	26.8	1.43
3	719	52.2	9.9	47.8	58.4	72.1	1.09	27.9	0.94
4	618	44.9	7.29	55.1	57.7	71.3	0.80	28.7	0.81
5	547	39.7	5.17	60.3	57.5	71.0	0.23	29.0	0.43
6	419	30.4	9.34	69.6	57.5	71.0	0.07	29.0	0.24
7	335	24.3	6.08	75.7	57.4	70.9	0.08	29.1	0.25
8	240	17.4	6.92	82.6	57.4	70.8	0.08	29.2	0.25
9	208	15.1	2.29	84.9	56.9	70.3	0.53	29.7	0.65
10	177	12.8	2.28	87.2	56.3	69.5	0.81	30.5	0.81
11	121	8.81	4.02	91.2	55.9	69.1	0.42	30.9	0.58
12	94.7	6.87	1.94	93.1	55.4	68.4	0.69	31.6	0.75
13	58.8	4.27	2.60	95.7	55.1	68.1	0.29	31.9	0.49
14	12.0	0.87	3.40	99.1	55.1	68.0	0.04	32.0	0.19
15	5.54	0.40	0.47	99.6	55.0	67.9	0.16	32.1	0.36
16	1.78	0.13	0.27	99.9	54.6	67.4	0.47	32.6	0.62
17	0.00	0.00	0.13	100	54.2	66.9	0.52	33.1	0.65

Na figura 5.22 encontram-se representados graficamente os valores dos coeficientes de modelação $b(i)$, em função dos fatores latentes correspondentes.

¹⁵⁷ A negrito apresentam-se os valores de variabilidade explicada mais significativos no sistema.

¹⁵⁸ Onde # - número de fatores latentes, $SS_x(i)$ - soma de quadrados em X, Var X - variância em X (informação contida nos preditores), ExpVX - informação usada para um dado fator latente, CumX - variância cumulativa de X, $SS_y(i)$ - soma de quadrado em Ys, VarY - variância de Y informação contida na resposta, Exp VY - informação usada para um dado fator latente, CumY - variância cumulativa de Y e $b(i)$ coeficiente de modelação.

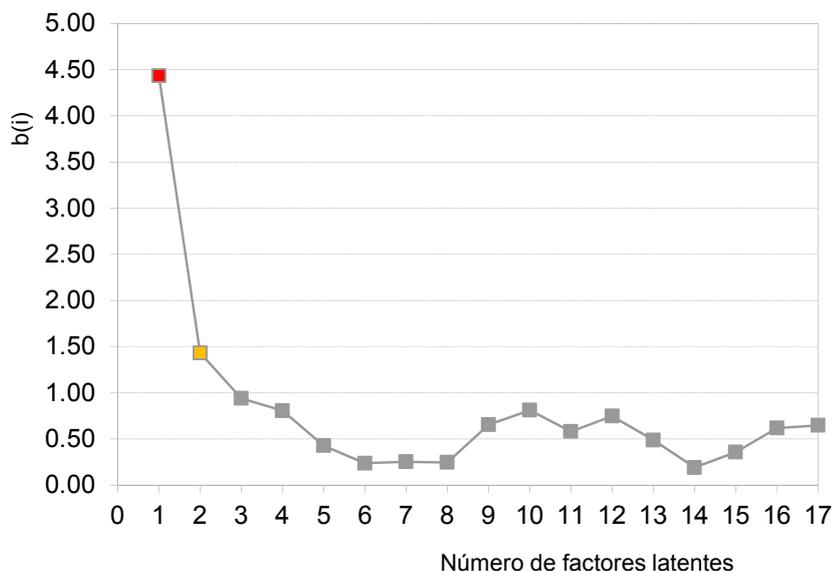


Figura 5.22 – Representação dos coeficientes do modelo b (i) em função do número de fatores latentes.

O gráfico representado na figura 5.22 indica que o primeiro fator latente (FL1) é o mais relevante. Este fator utiliza 18.3% da informação contida no subespaço dos preditores (X) para descrever 24.3% da resposta (Y). No máximo, com 17 fatores latentes, só se consegue descrever 33.1% da informação contida no subespaço da resposta (Y), apesar de ter utilizado 100% da informação contida no subespaço dos preditores (X). Esta análise sugere que o FL1 é o mais relevante. Este fator consegue obter a descrição de 18.3% da informação em Y e esta só será descrita com todos preditores (17 no total) até 33.1%. Este primeiro fator latente consegue dar resposta a 73.4.3% do que é possível descrever. Introduzindo o segundo fator latente consegue-se reproduzir mais 7.7% da informação possível de ser descrita, perfazendo um total de 81.1% da totalidade da informação.

Na tabela 5.11 encontram-se destacadas as variáveis de maior contribuição para os dois primeiros fatores latentes. O primeiro fator latente relaciona a tipologia da instalação com 4 das 17 variáveis. O segundo fator latente considera a descrição da tipologia da instalação (fonte) em função de 6 preditores.

Tabela 5.11 – Valores correspondentes ao peso das variáveis originais nos primeiros dois fatores latentes.

Variável	FL1	FL2
TempA	0.371	-0.237
PressA	0.518	0.005
TempE	0.103	-0.277
PressE	0.530	-0.040
Hum	0.034	-0.334
Vel	0.003	0.038
O ₂	0.156	0.316
CO ₂	-0.196	-0.280
Mas	-0.102	-0.372
Iso	-0.101	0.042
CEGhum	-0.005	0.221
CEGsec	0.007	0.198
Part	-0.200	-0.053
SO ₂	-0.223	-0.175
NO _x	-0.283	-0.160
CO	-0.189	0.525
COVs	0.112	0.108
y_i	FL1	FL2
Instalação	1	-1

Nos gráficos da figura 5.23 está representada, por ordem decrescente de relevância, a contribuição das variáveis nos primeiros dois fatores latentes.

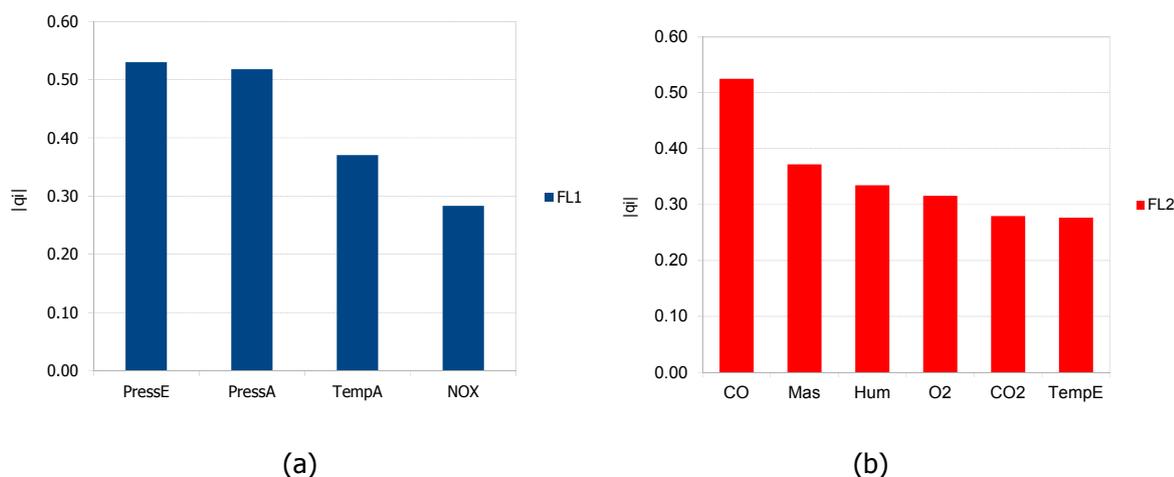


Figura 5.23 – Contribuição das variáveis mais relevantes no primeiro (a) e no segundo fator latente (b).

Tendo em conta os resultados relativos ao FL1, podemos afirmar que, os fornos FSI e FE são caracterizados por valores de Pressão mais elevados, e teores de NO_x baixos. Neste caso e como já foi referido a variável pressão não tem significado prático, e assim sendo será o teor em NO_x que caracterizará melhor a resposta. Por outro lado, as caldeiras, os fornos de fundição e os fornos betuminosos são caracterizados por valores de pressão mais baixos e teores de NO_x mais elevados.

O segundo fator latente sugere que, os fornos FSI e FE se caracterizam por valores elevados de CO, Mas, Hum, CO_2 e TempE. As caldeiras e os fornos FF e FB são caracterizados por teores mais elevados de CO e O_2 .

A variável TempA, terceira mais importante no FL1, na prática da amostragem, apenas se pode relacionar com a época do ano em que a amostragem e caracterização são realizadas. Os dados originais no seu conjunto não permitiram a distinção desta variável de um modo consistente. O valor médio para esta variável é de 299.85 K, com desvio padrão de 7.24 K e um coeficiente de variação de 2.5%. Os dados utilizados neste trabalho decorreram de amostragens realizadas em distintas épocas do ano civil, e aqui convém referir que as épocas de maior pico são o final dos semestre (julho/agosto e novembro/dezembro, respetivamente), pelo que seria expectável uma distinção por avaliação visual desta distinção. Na verdade, apenas com a aplicação do PLS essa variável se torna significativa na caracterização do sistema, quase que fazendo justiça à designação do método PLS.

Como apreciação global desta avaliação pode afirmar-se que, se por um lado o PCA nos permite discriminar combustíveis e instalações, o PLS permite verificar que a resposta combustível (y_1) depende essencialmente das variáveis poluentes e que a resposta instalação (y_1) depende essencialmente das variáveis designadas por parâmetros auxiliares.

6 Conclusões

Este trabalho permitiu confirmar o quão frágil, e ausente, é a informação ambiental disponível na área das emissões gasosas, em Portugal.

A aplicação de técnicas de análise multivariada a dados desta tipologia permitiu confirmar a complexidade do sistema em estudo. Evidenciou, contudo a aplicabilidade, com limitações, da aplicação de técnicas avançadas de estatística multivariada a esta tipologia de dados.

Na amostra considerada para emissões de fontes fixas associadas a instalações de combustão foi possível discriminar objetos (instalações) com base no poluente CO₂ e no parâmetro O₂, bem como a distinção por tipologia de combustível e sector industrial.

Do ponto de vista industrial, foi possível relacionar os resultados obtidos pela análise multivariada e características operativas e sectoriais da fonte em estudo.

As conclusões deste trabalho resumem-se em 4 pontos principais:

- 1 – é exequível a aplicação de técnicas avançadas de análise multivariada a dados de monitorização pontual de emissões em fontes fixas,
- 2 – os resultados obtidos são coerentes do ponto de vista industrial,
- 3 – a análise quantitativa evidenciou a existência de variáveis desnecessárias para a caracterização do sistema em estudo.
- 4 – a análise quantitativa permitiu identificar tipologias de fontes, e de combustíveis, bem como as variáveis em estudo se relacionam com o conjunto de objetos considerado, tendo evidenciado algumas variáveis a influenciar o sistema, como a temperatura ambiente, que na perspetiva industrial e da própria amostragem, a única relação existente é a época do ano em que é realizada a amostragem.

Consideramos, no final deste trabalho, que a aplicação da análise multivariada tem elevado potencial, a explorar no futuro, tendo em vista a caracterização de, por exemplo, classes específicas de instalações de combustão (p.e. caldeiras), tipologias de combustíveis e mesmo sectores de atividade industrial.

Referências bibliográficas citadas

- [1] APA http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Ambiente&Saude/Destaques/Relatorio_Progresso_PNAAS_2008-2010.pdf, maio 2011, www.apambiente.pt, [Consultado em 12/01/2012].
- [2] ONU, <http://www.un.org/en/>, Declaração de Estocolmo, 5-15 de Junho de 1972.
- [3] ONU, <http://www.un.org/en> - 1979.
- [4] OMS, http://www.who.int/quantifying_ehimpacts/publications/preventingdisease.pdf, 2006.
- [5] CORBITT, Robert A., *Standard Handbook of Environmental Engineering*, McGraw-Hill Handbooks, 1998, Capítulo 4, ISBN 0-07-013160-0.
- [6] NEVERS, Noel de. *Air Pollution Control Engineering. Second Edition*, McGraw-Hill Higher Education, 2000. ISBN 0-07-039367-2.
- [7] GRIFFIN, Roger D. *Air Quality Management*, Taylor & Francis, 2007. ISBN 0-8493-7099-X.
- [8] PEAVY, Howard S., Rowe, Donald R. e Tchobanoglous, Geoge. *Environmental Engineering*, McGraw-Hill International Edition, 1985. part 2 Air ISBN 0-07-049134-8.
- [9]. Moreira, Davidson Martins et al., Meteorologia e Poluição Atmosférica, *Ambiente & Sociedade*, Vols. XI, n.1, pp. 1-13, 2008.
- [10] BARGA, Jaime. *Guia do Ambiente*, Monitor, 1999. 972-9413-38-X.
- [11] Ferreira, Joana Cardoso, *Relação qualidade do ar e exposição humana a poluentes atmosféricos*. Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2007.
- [12] Brunekreef, Bert e T Holgate, Stephen. Air pollution and health. *The Lancet*, **360**, pp. 1233 – 1242, 19 de October de 2002.
- [13] Monks, P.S. e et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmospheric Environment*, **43**, pp. 5268–5350, 2009.
- [14] Contini, D., et all. Analysis of particles and carbon dioxide concentrations and fluxes in an urban area: Correlation with traffic rate and local micrometeorology. *Atmospheric Environment*, **46**, pp. 25-35, 2012.
- [15] Nabais, Jorge da Fonseca. Sector dos transportes - Uma perspectiva energética e ambiental, *ETEP - edições técnicas e profissionais*, 2005.
- [16] Marques, José Carlos Gaspar, *Estimativas de emissões associadas a processos de afectação de tráfego rodoviário*, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na Área de Especialização de Vias de Comunicação e Transportes, Instituto Politécnico de Lisboa, 2010.
- [17] Gonçalves, Lina Pereira, *Impacto da Combustão Doméstica na Qualidade do Ar*, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2008.

- [18] Lisboa, Henrique de Melo e Shimer, Waldir Nagel, http://www.lcqr.ufsc.br/site/data/_uploaded/file, 2008. [Consultado em 6 janeiro de 2012.]
- [19] EAA, www.aea.europa.eu/soer, 2010. [Consultado em 21 de maio de 2012.].
- [20] CECAC, www.cumprirquioto.pt/documents, 17 de janeiro de 2011. [Consultado em 19 de maio de 2012.].
- [21] Decisão da Comissão relativa à celebração, em nome da Comunidade Europeia, da Convenção sobre o acesso à informação, participação do público no processo de tomada de decisão e acesso à justiça em matéria de ambiente (2005/370/CE), 17 de Fevereiro de 2005, *Jornal Oficial da União Europeia* Vol. **L 124**/1.
- [22] Ministério dos Negócios Estrangeiros, Aviso nº 188/2005 de 4 de Maio de 2005, DR I Série - A, Vol. **86**, p. 3281.
- [23] Presidência da República, Decreto nº 9/2003, DR I Série - A, 2003, DR I Série, Vol. **47**, p. 1252.
- [24] APA, www.apambiente.pt/.../Emissoes%20Concelho%2020111109.pdf, 2011.
- [25] Martins, Abel. Relatório sobre o Autocontrolo das Emissões para a Atmosfera:2009, APA, 2010.
- [26] APA, www.apambiente.pt/_zdata/.../Relatorio_Eventos_Naturais_2009.pdf, 2011, [Consultado em 23 de agosto de 2012].
- [27] APA, www.apambiente.pt/_cms/view/page_doc.php?id=195, [Consultado em 6 de agosto de 2012].
- [28] OCDE, www.oecd.org/dataoecd/46/15/40220494.pdf, 2012, [Consultado em 15 agosto 2012].
- [29] APA <http://www.apambiente.pt> [Consultado em 15 agosto 2012].
- [30] Santos, Fernando Miguel Mendes, Análise das emissões de poluentes atmosféricos de fontes fixas industriais em Portugal continental, Dissertação apresentada para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Poluição Ambiental Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2006.
31. Executivo, Comissão para as Alterações Climáticas - Comité. Actualização da avaliação do estado de cumprimento com o Protocolo de Quioto. [Online] Janeiro 2011. [Citação: 3 de junho de 2012.] www.clima.pt. www.cumprirquioto.pt.
- [32] Jabbour, Charbel José Chiappetta, Tecnologias ambientais: em busca de um significado. *Revista de Administração Pública*, Rio de Janeiro, **44** no.3, May/June 2010.
- [33] Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Decreto-Lei 173/2008 de 26 de agosto, D.R. Série I, Vol. **164**, pp. 5967-5980.
- [34] REPORT OF THE UNITED NATIONS CONFERENCE, ONU, s.n, junho de 1993, Vol. **III** - Statements Made by Heads of State or Government at the Summit Segment of the Conference, 92-1-1004985.
- [35] Directiva 96/61/ CE do Conselho, 24 de setembro de 1996, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, Vol. C 257, pp. 1-22.
- [36] Directiva 2008/1/CE. 15 de janeiro de 2008, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, Vol. L 24, pp. 8-29.

- [37] Abelha, Pedro Miguel Rosa de Jesus. *Emissões Gasosas durante a Co-Combustão de carvão com resíduos*, Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2005.
- [38] Azevedo, Pedro, *Estudo da Formação e destruição de Óxidos de azoto em chamas de hidrogénio e/ou Hidrocarbonetos com ou sem presença de compostos azotados*, Dissertação submetida para a obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portom, 2007.
- [39] Gohlke, Oliver, Weber, Toralf e Seguin, Philippe . A new process for NOx reduction in combustion systems for the generation of energy from waste. *Waste Management*, **30**, pp. 1348–1354, 2010.
- [40] Signoretti, Valdir Teshce, *Controlo de emissões de SOx, NOx e Metais Pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na industria de cimento*, Tese de Doutoramento., 2008.
- [41] Fernandes, Marisa Isabel Azevedo de Almeida, et.al., *Impactos Ambientais e Comércio de Emissões - Industria Cerâmica: um caso de estudo*, Associação Portuguesa da Industria Cerâmica, 2004, ISBN 972-99478-0-5.
- [42] Bastos, Luís, *Dessulfurização de efluentes gasosos-análise e avaliação de desempenho*, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2011.
- [43] Schirmer, Waldir Nagel, Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) em Refinarias de petróleo-principais Tecnologias, VI semana de Estudos da Engenharia Ambiental. Campus Irati, 2008.
- [44] Almeida, M e Campante, H. Correia, A.M.S. A redução do teor em flúor nos efluentes Gasosos da Industria Cerâmica, *Cerâmica Industrial*, **3**, pp. 7-13, 2001,
- [45] Monfort, E., et al., Monitoring and possible reduction of HF in stack flue gases from ceramic tiles. *Journal of Fluorine Chemistry*, **131**, pp. 6-12, 2010.
- [46] EN 15259:2007 (E) Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report, European Normalization, 2007.
- [47] CEN/TS 15675:2007 (E) Air Quality: Measurement of Stationary Source Emissions: Application of EN ISO/IEC 17025.2005 to periodic measurements, European Normalization, 2007.
- [48] NP 2167:2007 - Emissões de Fontes Fixas. Secção de amostragem e plataforma para chaminés ou condutas. Emissões de fontes fixas - Secção de amostragem e plataformas para chaminés e condutas. Costa da Caparica : IPQ, 2007.
- [49] NP ISO 10396:1998 - Emissões de fontes fixas. Amostragem para a determinação da concentração de gases por métodos automáticos, Costa da Caparica: IPQ, 1998.
- [50] ISO 12039:2011- Stationary source emissions — Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen — Performance characteristics and calibration of automated measuring systems, Genève: ISO, 2011.
- [51] ISO 7935:1992- Stationary Source emissions - Determination of the mass concentration of Sulfur dioxide – Performance characteristics of automated measuring methods, Genève: ISO,1972.
- [52] ISO 10849:1996 - Stationary source emissions -Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – performance characteristics of automated measuring systems, Genève: ISO, 1996.

- [53] TESTO, Practical guide for Emission and Process Measurements - Flue Gas Analysis in Industry, 2nd Edition. 2008.
- [54] NP EN ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração. Caparica: IPQ, 2005.
- [55] EN 12619:1999 - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases - Continuous flame ionization detector method, 1999.
- [56] NP EN 13526:2009 - Emissões de Fontes Fixas. Determinação da concentração mássica do carbono orgânico gasoso em efluentes gasosos resultantes de processos com utilização de solventes. Método em contínuo de detecção por ionização por chama. Emissões de fontes fixas: Determinação da concentração mássica de carbono orgânico gasoso total resultante de processos com utilização de solventes. Método em contínuo de detecção por ionização de chama. Costa da Caparica:IPQ, 2009.
- [57] ILAC, www.ilac.org/documents/ILAC_G8_03_2009.pdf, 2009.
- [58] RELACRE, Guia Relacre 20 – Decreto-Lei, nº 78/2004 - Anexo II - Especificações sobre o Conteúdo do Relatório de Autocontrolo. Lisboa: 2006.
- [59] Kaplunovsky, Alexander S., Factor analysis in environmental studies, HAIT *Journal of Science and Engineering* **2**, pp. 54-94, 2005.
- [60] Stanimirova, I., et al., STATIS, a three-way method for data analysis. Application to environmental data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **73**, pp. 219– 233, 2004.
- [61] Canelas, Leonor Baltazar Duarte, *Dispersão de Gases Poluentes na Área de Sines - Avaliação e Calibração de um Modelo Matemático Gaussiano*, Dissertação especialmente escrita para efeitos da prestação de Doutoramento na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 1983.
- [62] Carvalho, A., et al., Forest fires in a changing climate and their impacts on air quality. *Atmospheric Environment*, **45**, pp. 5545-5553, October de 2011.
- [63] Vlachokostas, Ch. , et al., et al. Multicriteria methodological approach to manage urban air pollution. *Atmospheric Environment*. **45**, pp. 4160-4169, 2011.
- [64] Chavent, Marie , et al., PCA and PMF based methodology for air pollution sources identification and apportionment. *Environmetrics*, *Author manuscript, published in "Environmetrics (2009)"*, 2009.
- [65] Olcese, Luis E., e Toselli, Beatriz M., Development of a model for reactive emissions from industrial stacks. *Environmental Modelling & Software*, **20**, pp. 1239–1250, 2005.
- [66] L., Williams M., Atmospheric pollution: contribution of automobiles, *Rev Fr Allergol Immunol Clin*, **40**, pp. 216-221, 2000.
- [67] Barcellos, Edilson de Sousa, Quimiometria aplicada à poluição atmosférica: uma metodologia para identificação de fontes. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química - Departamento de Físico-química. Campinas, 2003, Tese de Doutoramento - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003.

- [68] Lima, João Filipe Barroso, Quantificação de Emissões Atmosféricas, Na Indústria de Painéis de Derivados da Madeira, Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial Mestrado Integrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2009.
- [69] Christie, Olav H.J. Introduction to multivariate methodology, an alternative way? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 29, pp. 177-188, 1995.
- [70] Morrison, Donald F. *Multivariate Statistical Methods.*, McGrawHill Publishing Company, pp. 312-403, 1990, ISBN 0-07-100815-2.
- [71] Massart, D.L., et al., *Chemometrics: a text book*, Elsevier Science B.V., ISBN 0-444-42660-4, 2003.
- [72] Jolliffe, I.T., *Principal Component Analysis*, second edition. 2002.
- [73] Shlens, Jon, http://www.cs.princeton.edu/picasso/mats/PCA-Tutorial-Intuition_jp.pdf, 2003.
- [74] Bereton, Richard G., *Chemometrics data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN 0-471-48977-8, 2003.
- [75] Cova, Tânia Firmino G.G., Aplicações em Quimiometria: do diagnóstico médico à quimiometria, Dissertação de Mestrado em Química Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. Coimbra, 2011.
- [76] Pereira, J. G. F. S. Costa, *Quimiometria*, Departamento de Química da FCTUC, Universidade de Coimbra, 2011/2012.
- [77] Tobias, R.D., An Introduction to Partial Least Squares Regression, <http://www.ats.ucla.edu/stat/sas/library/pls.pdf>, 2003 [Consultado em 23 de agosto de 2012].
- [78] Bettina, Liebmann., Varmuza, Peter Filzmoser and Kurt, Robust and classical PLS regression compared. *J. Chemometrics*, **24**, 111–120, 2010.
- [79] Wold, Svante e Eriksson, Lennart, PLS-regression: a basic tool of chemometrics, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.*, **58**, pp. 109-130, 2001.
- [80] Singh, K.P., et al., Mathematical Modeling of Environmental Data, *Mathematical and Computer Modelling*, **33** pp. 793-800, 2001.
- [81] ISO/IEC-Guide98-3:2008. Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), 2008.
- [82] Thambiram, Tirusha Roseanne D. Diab., The case for integrated air quality and climate change policies. *Environmental Science & policy*, **14**, pp. 1008-1017, 2011.
- [83] Sicard, Pierre et al., The aggregate risk index: An intuitive tool providing the health risks of air pollution to health care community and public, *Atmospheric Environment*, **46**, pp. 11-16, 2012.
- [84] Sánchez, M.L., Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust, *Chemosphere.*, **67**, pp. 229–239, 2007.
- [85] Ramanathan, V. Y. Feng., Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment*, **43** (37-50), pp. 37–50, 2009.

- [86] QUALAR, www.qualar.org, [Consultado em 20 fevereiro 2012].
- [87] Macana, Esmeralda Corrêa, Impactos potenciais da mudança climática no desenvolvimento humano: uma análise baseada na abordagem das capacitações, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Faculdade de Ciências Econômicas. Programa de Pós-Graduação em Economia, 2008.
- [88] Alley, E.R., *Air Quality Handbook*, MacGrawHill, 1998, ISBN 0-07-001411-6.
- [89] Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives, *Atmospheric Environment*, **43**, p. 37–50, 2009.
- [90] Comissão Europeia, http://europa.eu/legislation_summaries/environment/general_provisions/l28204_pt.htm, 2008.
- [91] ONDR, www.ondr.org/Relatorio_ONDR_2011.pdf, 2011, [Consultado em 16 maio de 2012].
- [92] Schaeffer, Robson Dagmar, *Estudo e Desenvolvimento de um sensor de CO2 de baixo custo*, Departamento de Engenharia Elétrica (Escola de Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004. pp. 15-22, 2004.
- [93] Yegnan, A., Williamson, D.G. e Graettinger, A. J., Uncertainty analysis in air dispersion modeling. *Environmental Modeling & Software*, **17**, pp. 639-649, 2002.
- [94] Lee, S. Win., Fine particulate matter measurement and international standardization for air quality and emissions from stationary sources, *Fuel*, **89**, pp. 874–882, 2010.
- [95] Yang, Hsi-Hsien, et al., PAH emission from various industrial stacks, *Journal of Hazardous Materials*, **60**, pp. 159–174, 1998.
- [96] Ortiz-Estareles, O., et al., On the internal multivariate quality control of analytical laboratories. A case study: the quality of drinking water. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **56**, pp. 93–103, 2001.
- [97] Joly, Mathieu e Peuch, Vincent-Henri, Objective classification of air quality monitoring sites over Europe, *Atmospheric Environment*, **47**, pp. 111-123, 2012.
- [98] England, Glenn C., et al., Characterizing PM2.5 emission profiles for stationary sources: comparison of traditional and dilution sampling techniques, *Fuel Processing Technology*, **65-66**, pp. 177–188, 2000.
- [99] Miller, J. N. e Miller, J. C., *Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4.ª ed., Harlow: Prentice Hall, 2000.
- [100] EN 1911 - Stationary source emissions - Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl - Standard reference method, EN, 2010.
- [101] OMS, www.euro.who.int/document/e71922.pdf, 2000, [Consultado em 21 de maio de 2012].
- [102] Srebotngak, Tanja. The role of environmental statisticians in environmental policy: the case of performance measurement. *Environmental Science & Policy*, **10**, pp. 405 – 418, 2007.
- [103] Dias, Daniela Sofia Oliveira. Avaliação de risco para a saúde humana associado a partículas inaláveis, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2008.

- [104] Miranda, Ana Isabel Couto da Silva, Efeitos dos incêndios na qualidade do ar, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutro em Ciências aplicadas ao Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 1998.
- [105] Nicolau, Rita e Machado, Ausenda, Avaliação do Impacte da Poluição Atmosférica na Saúde: Uma aplicação aos concelhos de Matosinhos, Maia, Valongo e Lisboa, Relatório de Execução do Projecto GEOFASES, Departamento de Epidemiologia, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa, 2010.
- [106] Fernandes, Ana Patrícia, Emissão de PM_{2,5} e gases em sistemas domésticos de queima de biomassa, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Ordenamento e Território, Universidade de Aveiro, 2009.
- [107] Ferreira, Francisco, Identificação e Avaliação de Eventos Naturais no ano de 2010, Relatório anual elaborado para a APA, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente - Faculdade de Ciências e Tecnologia/ Universidade Nova de Lisboa (DCEA-FCT/UNL), 2011.
- [108] Aneja, Viney P, et al., Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, *Atmospheric Environment*, **35**, pp. 1903-1911, 2001.
- [109] Fifield, and D. Kealey F.W. *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. 5.^a. Cambridge : Blackwell Science Ltd, 2000. p. 378. ISBN 0-632-05384-4.
- [110] ISO 9096:2003 Stationary source emissions - Manual determination of mass concentration of particulate matter, Genève:ISO, 2003.
- [111] NP ISO 10780:2000 Qualidade do ar. Emissões de fontes fixas. Medição da velocidade e do caudal volumétrico de correntes gasosas em condutas. Costa da Caparica, IPQ, 2000.
- [112] OGC001. Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. IPAC, 30 de março de 2010. [Consultado em 16 de agosto de 2012.]
- [113] NP 4340:1998 - Qualidade do ar. Fontes fixas. Determinação do teor em sulfureto de hidrogénio. Costa da Caparica, IPQ, 1998.
- [114] Abdi, Hervé, Partial Least Squares (PLS) Regression, *Encyclopedia of Social Sciences Research Methods*, Thousand Oaks (CA): Sage, 2003.
- [115] Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, da Economia e da Inovação e da Agricultura, e do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Portaria nº 80/2006 de 23 de janeiro de 2006, Diário da República, I Série B, Vol. **6**, pp. 513-515.
- [116] Assembleia da República, Lei nº 89/2009 de 31 de agosto de 2009, D.R. I série, Vol. 168, pp. 5709-5722. Procede à primeira alteração da Lei 50/2006, de 29 de agosto.
- [117] Assembleia da República, Lei n.º 11/87 de 7 de abril de 1987, Vol. **81**, pp. 1386-1397.
- [118] Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente, Decreto-Lei nº. 78/2004 de 3 de abril de 2004, D.R. I Série-A, Vol. **80**, pp. 2136-2148.
- [119] Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Decreto-Lei nº 242/2001 de 31 de agosto de 2001, D.R. I Série, Vol. **202**, pp. 5594-5611.

- [120] Assembleia da República, Lei nº 50/2006, de 29 de agosto, Aprova a lei quadro das contra-ordenações ambientais, D.R. I série, Vol. **166**. Foi republicada pela Lei nº 89/2009 de 31 de Agosto..
- [121] IPAC, www.ipac.pt, Circular Clientes nº 2/2008, 14 de julho de 2008. [Consultado em 12 de junho de 2012.]
- [122] Borrego, C., et al., Air quality management in Portugal: example of needs and available tools, *Environmental Pollution*. **120**, pp. 115–123, 2002.
- [123] Borrego, C., et al. Forecasting human exposure to atmospheric pollutants in Portugal – A modelling approach, *Atmospheric Environment*, **43**, pp. 5796-5806, 2009.
- [124] Peled, Ronit, Air pollution exposure: Who is at high risk? *Atmospheric Environment*, **45**, pp. 1781-1785, 2011.
- [125] Ribeiro, Isabel Lavrador, Análise da Previsão da Qualidade do Ar em Portugal Continental entre 2007 e 2008, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [126] Gaffney, Jeffrey S. e Marley, Nancy A., The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. *Atmospheric Environment*, **43**, pp. 23-36, 2009.
- [127] Nunes, Diogo Pereira Fiadeiro Mesquita, Estimativa das emissões de incêndios florestais na Europa, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro:2008.
- [128] Settle, Frank A., *Handbook Of Instrumental Techniques For Analytical Chemistry*, New Jersey, Frank A.Settle, ISBN 0-13-177338-0, 1997.
- [129] Daszykowski, M., et al., Robust statistics in data analysis — A review Basic concepts, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **85**, pp. 203–219, 2007.
- [130] Santos, F.D., Forbes, K. e Moita, R., Climate Change in Portugal: scenários, impact and adaptation measurements - SIAM project . Gradiva, 171 782/2002.
- [131] Rodrigues, Armindo, Ambiente e Saúde:um binómio indissociável, <http://hdl.handle.net/10400.3/1010>, 3 de Outubro de 2010.
- [132] New Directions: The need to develop process-based emission forecasting models, *Atmospheric Environment*, **47**, Review, pp. 560–561, 2012.
- [133] Monteiro, Ana, Clima-Qualidade do Ar-Saúde:um nexo de causalidade (in)desejável para o Homem, Revista da Faculdade de Letras-Geografia I série, **XII/XIII**, pp. 39-71, 1996/97.
- [134] Pregger, Thomas, Effective pollutant emission heights for atmospheric transport modeling based on real world information, *Environmental Pollution*, **157**, pp. 552–560, 2009.
- [135] Bouchlaghem, Karim , et al., Impact of Saharan dust on PM10 concentration in the Mediterranean Tunisian coasts, *Atmospheric Research*, **92**, pp. 531–539, 2009.

- [136] Baker, Kirk R. e Foley, Kristen M., A nonlinear regression model estimating single source concentrations of primary and secondarily formed PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, **45**, p. 3758/3767, 2011.
- [137] Baptista, Carlos Manuel M. F., Análise comparativa da qualidade do ar em Portugal, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro:2008.
- [138] Assembleia da República. Lei nº 50/2006 de 29 de agosto, republicada pela Lei nº 89/2009 de 31 de agosto. 2009.
- [139] Salmim, Liliana Isabel Faria, Avaliação da qualidade do ar: aplicação a cenários de emissões. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro: 2005.
- [140] Amaral, Djanira Maria, www.sense8.com.br/clientes/amda/imgs/up/Artigo_24.pdf, A poluição atmosférica interferindo na qualidade de vida da sociedade, X Simpósio de Engenharia de Produção, 10/12 nov/2003.
- [141] APA, http://www.apambiente.pt/_zdata/DAR/Evolucao_qualidade_ar_Portugal_2001_2005.pdf, [Consultado em 6 fev 2012].

Bibliografia

Alley, E. Roberts, Stevens, Lem B., Cleland, William L. (Author) *Air Quality Handbook*, MacGrawHill, 1998, ISBN 0-07-001411-4.

R. G. Bereton, *Chemometrics data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons Ltd., 2003, ISBN 0-0471-48977-8.

Braga, J. *Guia do Ambiente, Monitor*, 1999, ISBN 972-9413-38-x.

Corbitt, R. A., *Standard Handbook of Environmental Engineering*, McGraw-Hill Handbooks, 1998, Capítulo 4, ISBN 0-07-013160-0.

EPA, Air Pollution Training Institute (APTI), *Principles and Practices of Air Pollution Control*, third ed. 2005, [Online], www.4cleanair.org/apti/452combined.pdf, (Acedido em 31-08-2012)

Griffin, R. D., *Air Quality Management*, Taylor & Francis, 2007, ISBN 0-8493-7099-x

Jolliffe, I. *Principal Component Analysis*, Springer, second edition, 2002, ISBN 0-387-95442-2.

Massart, D., B. Vandeginste, S. Deming, Y. Michotte e L. Kaufman, *Chemometrics: a text book*, Elsevier Science B.V., 2003, ISB 0-444-42660-4.

Never, N., *Air Pollution Control Engineering, Second Edition ed.*, McGraw-Hill Higher Education, 2000, ISBN 0-07-03967-2.

Peavy, H. S., D. R. Rowe e G. Tchobanoglous, *Environmental Engineering*, McGraw-Hill International, 1998, ISBN 0-07-049134-8.

Anexo I

Exemplo de impresso modelo de recolha de informação para elaboração de plano de amostragem.

AMOSTRAGEM DE EFLUENTES GASOSOS

(informação por fonte)

CLIENTE

CAE

PROJECTO

Data:

Designação da fonte		nº cadastro	
Instalação associada		Combustível	
Equipamento de Redução?	<input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não	Tipo <input type="text"/>	
	<input type="checkbox"/> LA <input type="checkbox"/> Geral <input type="checkbox"/> Isenção <input type="checkbox"/> Outro		
Plano de Monitorização <input type="text"/>			
Condições de Operação:			
- capacidade utilizada normal	<input type="text"/>	- capacidade Nominal	<input type="text"/>
- matérias primas utilizadas	<input type="text"/>		
Potência Térmica: <input type="text"/>			
Consumo de Solvente no ano anterior <input type="text"/>			
DL 242/2001	<input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não		
Descrição do processo associado à instalação (p.f. Caso exista anexar fluxograma)			
Local de Amostragem (p.f. Caso exista anexar projecto da chaminé)		Cump. Legal	<p>Esquema da Chaminé</p>
Tipo de Acesso			
Plataforma			
h =	m		
d1 =	m		
d2 =	m		
Ø =	m	Nº tomas	
L1	m	L2	m
Localização		Nº tomas	
		CUMPRE: ___	
		NÃO CUMPRE: ___	

Rúbrica Laboratório

Rúbrica Cliente

Amostragem de Efluentes Gasosos

(informação de carácter geral)

Cliente _____	Projecto n.º _____
Morada _____	
Responsável Cliente _____	Contactos mail _____
	tel _____
Data ___/___/___	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
Objectivo _____	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
Descrição Geral do Processo _____	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
Nº de fontes totais <input style="width: 50px;" type="text"/> Exterior <input type="checkbox"/> Interior <input type="checkbox"/>	
Combustível	Parametros a monitorizar
S/N	
Gas natural	
GPL	
Fuel	
Biomassa	
Gasóleo	
sem comb.	
Outro	
Outro	
Observações	

Rúbrica laboratório _____

Rúbrica Cliente _____

Anexo II

Formulário de cálculo em emissões gasosas

Tabela A.1 Formulário para apresentação final dos resultados: Parâmetros auxiliares

Parâmetro / Poluente (medido) e unidades	Cálculos para apresentação final dos resultados	Unidades
T_m (°C)	$T = 273,15 + T_m$	K
P_m (kPa)	$P = P_m \times 10^{-1}$	hPa
ΔP (medição com pitot S)	$v = 129 \times 0,87 \sqrt{\frac{T_m \times \Delta P}{P_m \times MM}}$ <p>onde 0,84 é o coeficiente do tubo de pitot S¹⁵⁹</p>	m/s
ΔP (medição com pitot L)	$v = 129 \times \sqrt{\frac{T_m \times \Delta P}{P_m \times MM}}$	m/s
V_a – (l)	$V_g = V_a \times 10^{-6} \times \frac{P_m}{P_{ref}} \frac{T_{ref}}{T_m}$	Nm ³
d (m)	$A = \frac{\pi d^2}{4}$	m ²

¹⁵⁹ Os tubos de Pitot devem ser regularmente calibrados de acordo com ponto 5.2. da norma NP ISO 10780:2000⁽¹¹¹⁾.

Tabela A.2 Formulário para apresentação final dos resultados: Concentração de gases (auxiliares e de combustão)

Parâmetro / Poluente	Formulário Finais (com correção ao Oxigênio de referência)	Unidades
O ₂ (%)	Sem correção	% (volumétrica)
CO ₂ (%)	$c_{CO_2} = CO_2 \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{O_{2.med} - O_{2.ref}} \right]$	% (volumétrica)
CO (ppm)	$c_{CO} = CO_m \times 1,25 \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
SO ₂ (ppm)	$c_{SO_2} = SO_{2m} \times 2,857 \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
NO _x (ppm)	$c_{NO_x} = [NO_2 + NO] \times 2,05 \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
H ₂ S (ppm)	$c_{H_2S} = H_2S \times 1,52 \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³

Tabela A.3 Formulário para apresentação final dos resultados: Restantes cálculos

Parâmetro / Poluente	Cálculos Finais	Unidades
Humidade	$H_{wc} = \frac{\frac{m_{wc}}{M_w}}{\frac{m_{wc} \times V_{m(stand)}}{M_w} + V_{gs}} \times 100$	% (mássica)
Partículas	$C_{part} = \frac{m_t}{V_g} \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
COVs (leitura realizada em ppm de CH ₄)	$C_c = COV_{sm} \times \frac{12,0}{22,4} \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³ de Carbono no efluente
COVs (leitura realizada em ppm de C ₃ H ₈)	$C_c = COV_{sm} \times \frac{3 \times 12,0}{22,4} \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³ de Carbono no efluente
HF determinação analítica (mg/l)	$C_{HF} = \frac{m}{V_g} \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
HCl determinação analítica (mg/l)	$C_{HCl} = \frac{m}{V_g} \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
HBr determinação analítica (mg/l)	$C_{HBr} = H_2S \times 1,52 \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
Metais pesados (mg/l)	$C_{metal\ pesado} = \frac{m}{V_g} \times \left[\frac{21 - O_{2.ref}}{21 - O_{2.med}} \right]$	mg/Nm ³
Q _v – caudal volumétrico	$Q_v = v \times \frac{\pi d^2}{4} \times 3600$	m ³ /h
Q _v – caudal volumétrico gás seco	$Q_v = v \times \frac{\pi d^2}{4} \times (100 - H_{wc}) \times 3600$	m ³ /h

Parâmetro / Poluente	Cálculos Finais	Unidades
$Q_{v,PTN}$ – caudal volumétrico gás seco às condições normais	$Q_{v,PTN} = Q_v \times \frac{P_m}{P_{ref}} \frac{T_{ref}}{T_m}$	Nm ³ /h
Q_{mi} – caudal mássico de poluente i	$Q_{mi} = \frac{[C_{iv}]}{1000} \times \frac{Q_m}{100}$	Kg/h
$I(\%)$	$I = \frac{\overline{vN}}{v_a} \times 100$	%
	Onde: $\overline{vN} = \frac{4}{\pi} \times \frac{v_g}{t} \times 60 \times 10^3 \times \frac{1}{d_{n1}}$	
Massa molecular do gás no escoamento na base seca		
MM_{bs}	$= \frac{0.32 \times O_{2(m)} + 0.44 \times CO_{2(m)} + [0.28 \times (1 - O_{2(m)} - CO_{2(m)})]}{100}$	Kg/kmol
Massa molecular do gás no escoamento na base húmida		
	$MM_{bh} = MM_{bs} \times (1 - H_{wc}) + 18 \times H_{wc}$	Kg/kmol

Anexo III

Exemplo de cálculo de incertezas num ensaio de amostragem de poluentes em emissões de fontes fixas: poluente COVs

Neste anexo apresenta-se um exemplo do cálculo de incerteza num ensaio por MNE de determinação do poluente COVs. Este resultado, afetado da incerteza tem de ser apresentado no relatório final a entregar ao operador e têm de ser tidas em conta as incertezas na avaliação da conformidade legal.

Neste ponto apresenta-se a metodologia geral, baseada no GUM ⁽⁸¹⁾, indicando as principais etapas seguir no cálculo da estimativa da incerteza de um ensaio de amostragem e determinação de um poluente em emissões de fontes fixas.

A.1 Metodologia de cálculo de incertezas

A.1.1 Analisar o Método

É necessário exprimir em termos matemáticos a dependência da mensuranda (Grandeza de Saída) em relação às Grandezas de Entrada (definir Y em função de X_i):

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_i) \quad \text{a.1}$$

A função " f " modela o procedimento de medição e descreve como os resultados da Grandeza de Saída (Y) são obtidos a partir das Grandezas de Entrada (X_i).

A.1.2 Identificar as Fontes de Incerteza

A identificação das fontes de incerteza deve ser exaustiva, sendo que posterior cálculo apenas serão as consideradas significativas¹⁶⁰. Estas fontes de incerteza estão associadas a cada uma das Grandezas de Entrada (X_i), podendo ser associadas aos equipamentos utilizados, ao operador ou às condições ambientais, entre outros.

A.1.3 Avaliar o Tipo de Incerteza

A incerteza associada às grandezas de entrada pode ser de dois tipos:

"Tipo A"

Quando n observações independentes tenham sido efetuadas para uma das Grandezas de Entrada (X_i) nas mesmas condições de medição (avaliação de uma componente da incerteza de medição através de análise estatística dos valores medidos obtidos em condições de medição especificadas)

"Tipo B"

Quando a estimativa é realizada por outro meio que não o da análise estatística de uma série de observações repetidas (avaliação de uma componente da incerteza de medição por outro processo que não a avaliação de tipo A).

¹⁶⁰ O valor da incerteza é considerado significativo se o seu valor é pelo menos superior a $1/5$ do valor global da incerteza ⁽¹¹²⁾

A.1.4 Quantificar as Fontes de Incerteza

Esta quantificação traduz-se, por exemplo, no valor da Incerteza associada a um equipamento, ou no valor do erro que o operador pode cometer na leitura.

Por exemplo, a Incerteza associada a uma medição individual efetuada com um equipamento pode ser o seu Critério de Aceitação:

$$\left| \text{Incerteza}_{\text{Medição}} \right| = \text{Critério de Aceitação} \leq \left| \text{Erro}_{\text{Instrumento}} \right| + \left| \text{Incerteza}_{\text{Calibração}} \right| \quad \text{a.2.}$$

A.1.5. Identificar o Tipo de Distribuição Estatística para cada Fonte de Incerteza

Cada fonte de incerteza é melhor representada por distribuições distintas. Assim no quadro A.1. apresentam-se as distribuições típicas por fonte de incerteza.

Quadro A.1. Fontes de incerteza e distribuições associadas

Fonte de Incerteza	Tipo de Distribuição
Tipo B	Normal [N]
Tipo B	Retangular [R]
Tipo A	Série de Medições [S]

A.1.6 Calcular a Variância associada a cada Fonte de Incerteza

A variância associada a cada tipo de incerteza é apresentada no Quadro A.2.

Quadro A.2 Cálculo da variância por tipo de distribuição associada à fonte de incerteza

Fonte de Incerteza	Tipo de Distribuição	Variância
Tipo B	Normal [N]	$s^2_N = \frac{Inc^2}{4}$
Tipo B	Retangular [R]	$s^2_R = \frac{Inc^2}{3}$
Tipo A	Série de Medições [S]	$s^2_s = \frac{S_s^2}{n}$, onde $S_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (l_i - l_m)^2}{n-1}}$

A.1.7 Calcular a Incerteza Padrão individual para cada Fonte Identificada

A incerteza padrão individual é dada por

$$u(x_i) = \sqrt{s^2(x_i)} \quad \text{a.3.}$$

A.1.7 Determinar o Número de Graus de Liberdade (v) para cada Fonte de Incerteza

O número de graus por tipo de distribuição e tipo de fonte de incerteza apresentam-se no Quadro A.3.

Quadro a.3. Graus de liberdade estabelecidos função da distribuição

Fonte de Incerteza	Tipo de Distribuição	Número de Graus de Liberdade [v]
Tipo B	Retangular	[v] = 50
Tipo B	Normal	[v] = 50
Tipo A	Série de Medições [n]	[v] = n-1

A.1.8 Calcular o Coeficiente de Sensibilidade para cada Fonte de Incerteza

O coeficiente de sensibilidade permite conhecer o comportamento da variável de saída, função de variações na variável de entrada, sendo determinado pela derivada parcial da função Y para cada x_i .

Quando a mensuranda é leitura direta, o coeficiente de sensibilidade é igual à unidade (1). De um modo genérico tem-se

$$C_i = \frac{\partial Y}{\partial X_i} \quad \text{a.4.}$$

A.1.9 Calcular o Número de Graus de Liberdade efetivos (v_{ef}) da Grandeza objeto da medição

O número de graus de liberdade efetivos, reflete e combina as diferentes fontes de incerteza possibilitando o cálculo posterior do *fator de expansão*.

$$V_{ef} = \frac{u^4(x_i)}{\sum_{i=1}^n \frac{(C_i \times u(x_i))^4}{v_i}} \quad \text{a.5.}$$

A.1.10 Determinar o fator de expansão "k"

O fator de expansão (k) pode ser calculado via Excel, ou por consulta da distribuição t-student, para os graus de liberdade calculados, e probabilidade estipulada (usualmente de 95,45%), tal como se indica no quadro A.4.

Quadro A.4 – Modo de cálculo do fator de expansão

Método	"k"
Por tabela	Numa distribuição de "t" (t-student)
No Excel	"=TINV(MLG;0,0455)"

A.1.11 Calcular a Incerteza Combinada da Medição

A incerteza combinada do ensaio é dado pela expressão (a.6.).

$$u(y) = \sqrt{C_i^2 \times u(x_i)^2} \quad \text{a.6}$$

A.1.12 Calcular a Incerteza Expandida da Medição

A incerteza expandida corresponde à incerteza combinada afetada do coeficiente de expansão, dada pela expressão (a.7.).

$$U(y) = k \times u(y) \quad \text{a.7}$$

A.1.13 Apresentar o resultado com, no máximo, 2 algarismos significativos

A incerteza deve ser apresentada com no máximo 2 algarismos significativos, sendo que o resultado final deverá estar de acordo com as indicações do Guia Relacre 20, e com o Decreto-Lei nº 78/2003 de 3 de abril, Anexo II - especificações sobre o conteúdo do relatório de autocontrolo.

$$Y = y \pm U \quad \text{a.8}$$

Iremos agora apresentar um caso prático de cálculo da incerteza para o poluente Compostos Orgânicos Voláteis, expressos em C.

A.2 Exemplo de cálculo da Incerteza na determinação da Concentração Compostos Orgânicos Voláteis, expressos em massa de carbono.

Na tabela A.4 indicam-se os dados de campo obtidos para as leituras do parâmetro oxigénio, dado que o resultado final para os poluentes, em termos de concentração, é ser corrigido ao valor do oxigénio de referência legislado.

Tabela A.4 – Dados de medições de oxigénio

Parâmetros	Valores	Observações
Leituras em campo (% Oxigénio)	13,8 ; 14,2 ; 14,0	$s_d = 0,2$ Média : $\bar{x} = 14,0$
Concentração do Padrão de verificação (% Oxigénio)	18,0	-
Critério de Aceitação (CA) do equipamento (% Oxigénio)	0,2	-
Incerteza Expandida do Gás Padrão (% Oxigénio)	0,36	2% da concentração do Padrão
Deriva durante o tempo de ensaio	0,9	5% da concentração do Padrão

Neste caso e dado que a mensuranda é a leitura direta do equipamento, os seus coeficientes de sensibilidade são considerados iguais à unidade. Na tabela A.5 apresenta-se a estimativa da incerteza para a determinação de Oxigénio, indicando os cálculos e formulário em detalhe.

Tabela A.5 Estimativa do cálculo da incerteza da determinação de Oxigénio (%)

Fonte de Incerteza	Cálculo (%)	Observações
Gás Padrão	$u_{pad} = \frac{0,36}{2} = 0,18$	Padrão utilizado no ajuste
Equipamento	$u_{equip} = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,116$	Incerteza na utilização do equipamento
Deriva durante o tempo de ensaio	$u_{der} = \frac{0,9}{\sqrt{3}} = 0,520$	Pode ser majorado pelo Critério de Aceitação do ensaio.

Dispersão de leituras	$u_{disp} = \sqrt{\frac{0,2^2}{3}} = 0,116$	$S_d = 0,2$
Incerteza Combinada (%)	$\mu_{comb} = \sqrt{((u_{pad})^2 + (u_{equip})^2 + (u_{der})^2 + (u_{disp})^2)} = 0,57$	
Graus Liberdade efetivos	67	
Fator de Expansão - k	2,04	
Incerteza Expandida (%)	1,2	
Resultado final do teor de Oxigénio (%)		
14,0 ± 1,2		

Iremos agora apresentar o cálculo da incerteza associada à determinação da concentração de COVs, expressa em massa de Carbono. Nos quadros e tabelas seguintes indicam-se as fontes de incerteza identificadas para o ensaio, os dados utilizados e o respetivo cálculo¹⁶¹.

Quadro A.2 - Identificação de fontes de incerteza para o ensaio de amostragem e determinação de compostos orgânicos voláteis

Fonte de Incerteza	Simbologia	Tipo	Distribuição	Valor	v_i	Observações
Gás Padrão	u_{pad}	B	Normal	Incerteza expandida do Gás Padrão	50	Padrão utilizado no ajuste
Equipamento	u_{equip}	B	Retangular	Erro Máximo Admissível / Critério de Aceitação	50	Incerteza na utilização do equipamento
Deriva durante o tempo de ensaio	u_{der}	B	Retangular	Valor absoluto da diferença entre o valor final e o valor inicial, na verificação do sistema	50	Pode ser majorado pelo Critério de Aceitação do ensaio.
Dispersão de leituras	u_{dis}	A	t - Student	Desvio padrão da média das leituras em campo	n	---
Oxigénio medido	u_{oxi}	B	Retangular	Incerteza combinada na determinação do Oxigénio	50	Calculado na tabela A.2

¹⁶¹ As medições em campo foram realizadas em Metano (CH₄)

Na tabela A.6 são indicados os valores resultantes da medição direta com o analisador de gases para o poluente COVs, e as fontes de incerteza consideradas.

Tabela A.6 - Leituras de campo, e fontes de incerteza a incluir no cálculo da incerteza para o ensaio de amostragem e determinação de compostos orgânicos voláteis

Parâmetros	Valores	Observações
Leituras COT em campo (ppm de CH ₄)	55.3 ; 59.7 ; 57.8	$s_d = 2.2$ Média: $\bar{x} = 57,6$
Concentração do Padrão (ppm CH ₄)	50	-
Critério de Aceitação (CA) do Equipamento (ppm CH ₄)	2.5	-
Incerteza Expandida do Gás Padrão (ppm CH ₄)	1	2% da Concentração do Padrão
Deriva durante o tempo de ensaio	2.5	5% da Concentração do Padrão
Oxigênio medido (%)	14.0	-
Incerteza combinada na determinação do Oxigênio (%)	1.2	--

Sendo que, neste caso a mensuranda é também leitura direta do equipamento, os coeficientes de sensibilidade são considerados iguais à unidade.

Tabela A.7 Estimativa do cálculo da incerteza da determinação de Compostos Orgânicos expressos em carbono total

Fonte de Incerteza	Cálculo (ppm de CH ₄)	Observações
Gás Padrão	$u_{pad} = \frac{1}{2} = 0.5$	Padrão utilizado no ajuste
Equipamento	$u_{equip} = \frac{2,5}{\sqrt{3}} = 1.44$	Incerteza na utilização do equipamento
Deriva durante o tempo de ensaio	$u_{der} = \frac{2,5}{\sqrt{3}} = 1.44$	Pode ser majorado pelo Critério de Aceitação do ensaio.
Dispersão de leituras	$u_{disp} = \sqrt{\frac{2,2^2}{3}} = 1.27$	$S_d = 2.2$
Incerteza Combinada (ppmCH ₄)	$\mu_{comb} = \sqrt{((u_{pad})^2 + (u_{equip})^2 + (u_{der})^2 + (u_{disp})^2)} = 2.45$	
Incerteza Combinada (mg/Nm ³)	1.31	
Graus Liberdade efectivos	15	
Factor de Expansão – <i>k</i>	2.20	
Incerteza Expandida (ppmCH ₄)	5.4	
Resultado (ppmCH ₄)	30.9 ± 5.4	
Incerteza Expandida (mg/Nm ³)	2.8	
Resultado final (mg/Nm ³) : 30.9 ± 2.8		

De acordo com a legislação em vigor, pode ser necessário apresentar a concentração corrigida para um teor de Oxigénio de referência. Para tal utilizam-se as seguintes expressões:

$$C_{cov,s} (mg / Nm^3)_{O_2Ref} = \left(\frac{21 - oxi_{ref}}{21 - oxi_{med}} \right) \times C_{cov,sm} \quad \text{a.9}$$

$$C_{cov,s} (mg / Nm^3)_{O_2Ref} = \left(\frac{21 - 8}{21 - 14} \right) \times 30,9 = 57,3 mg / Nm^3 \quad \text{a.10}$$

Na tabela A.8 apresenta-se o cálculo da incerteza, com a correção do oxigénio.

Tabela A.8 Estimativa do cálculo da incerteza da determinação de Compostos Orgânicos expressos em carbono total, corrigida para o Oxigénio de referência de 8%

Fonte de Incerteza	Cálculo	Coefficientes de Sensibilidade
Determinação de COT (mg/Nm ³)	$u_{COT} = \frac{1,31}{\sqrt{3}} = 0,758$	$\frac{\partial([COT]_{corr})}{\partial([COT])} = \left[\frac{21 - oxi_{ref}}{21 - oxi_{med}} \right] = \left(\frac{21 - 8}{21 - 14} \right) = 1,86$
Determinação de Oxigénio (% O ₂)	$u_{oxi} = \frac{0,58}{\sqrt{3}} = 0,335$	$\frac{\partial([COT]_{corr})}{\partial(oxi_{med})} = - \frac{(21 - oxi_{ref}) \times [COT]}{(21 - oximed)^2} = - \frac{(21 - 8) \times 30,9}{(21 - 14)^2} = -8,198$
Incerteza Combinada (mg/Nm ³)	$\mu_{comb} = \sqrt{\left((u_{COT})^2 \times \left(\frac{\partial([COT]_{corr})}{\partial(COT)} \right)^2 + (u_{oxi})^2 \times \left(\frac{\partial([COT]_{corr})}{\partial(oxi_{med})} \right)^2 \right)} = 3,1$	
Graus Liberdade efetivos	81	
Fator de Expansão – k	2,03	
Incerteza Expandida (mg/Nm ³)	6,3	

Resultado final da concentração, corrigida ao oxigénio de referência, de COVS expresso em massa de C (mg/Nm^3): 55.8 ± 6.3

Estando calculada a incerteza associada ao ensaio de determinação de COVs, iremos agora indicar a avaliação da conformidade legal tendo em conta este resultado. Para tal iremos considerar dois casos distintos.

No primeiro caso, sendo o VLE estabelecido para COVs o valor de $50 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, para a concentração corrigida ao O_2 , o laboratório apenas poderá afirmar que: "Com um grau de confiança de 94,45% o valor emitido pela fonte encontra-se no intervalo entre $(55.8 \pm 6.3) \text{ mg}/\text{Nm}^3$, não sendo possível avaliar da conformidade legal". Neste caso o cumprimento legal do Valor Limite de Emissão para o parâmetro COVs por parte do operador pode ser colocada em causa.

De referir que o entendimento das entidades competentes é, que sempre que este tipo de situação ocorra, ou seja quando o valor inferior do intervalo se situe abaixo do VLE, a empresa está a cumprir os limites de emissão.

Anexo IV

Base de Dados I– Dados originais recolhidos de caracterização de poluentes em emissões de fontes fixa associadas a instalações com combustão.

Base de Dados I– Fontes fixas associadas a instalações com combustão

Código fonte	Tipo de Combustível	temp. ambiente (K)	pressão ambiente (hPa)	temp. escoamento (K)	pressão de escoamento (hPa)	Humidade (%)	Velocidade (m/s)	O2 (%)	CO2 (%)	massa molecular (kg gás húmido/kmol)	Isocinetismo (%)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás húmido)
1	Nafta	301	1012	354	1013	2,1	14	20	1	30	96	70454
2	Gasóleo	291	1011	393	1009	1,9	14	20	1	29	106	8933
3	Coque	298	1010	539	1011	2,0	6	15	6	30	100	6549
4	Coque	303	1005	545	1006	1,6	10	10	9	30	100	6409
5	Fúel	303	944	474	944	7,8	5	7	11	32	94	5447
6	Nafta	303	968	435	972	7,4	9	6	11	32	103	3621
7	Nafta	288	947	392	946	3,8	4	10	9	31	95	10393
8	Gás natural	305	981	448	985	5,2	7	7	9	31	93	4428
9	Gás natural	305	968	348	968	2,8	9	20	1	30	97	16137
10	Fúel	300	976	737	978	1,0	11	5	12	30	95	3548
11	Fúel	298	977	665	981	3,4	12	5	12	31	105	4577
12	Gás Natural	319	986	412	989	3,4	6	5	11	31		3801
13	Gás Natural	315	986	427	988	4,2	5	8	8	31		3515
14	Gás Natural	300	978	336	979	1,3	4	21	0	29		9590
15	GPL	304	1019	427	1021	6,0	5	15	5	31		518

Base de Dados I– Fontes fixas associadas a instalações com combustão (continuação).

Código fonte	Tipo de Combustível	Características de escoamento											
		temp. ambiente (K)	pressão ambiente (hPa)	temp. escoamento (K)	pressão de escoamento (hPa)	Humidade (%)	Velocidade (m/s)	O2 (%)	CO2 (%)	massa molecular (kg gás húmido/kmol)	Isocinetismo (%)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás húmido)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás seco)
16	GPL	308	1020	544	1020	10,6	5	8	11	33		529	246
17	GPL	314	1013	679	1014	5,9	4	7	9	31		762	292
18	GPL	308	1013	451	1014	0,7	7	7	9	30		762	344
19	Gasóleo	308	965	443	968	10,6	3	8	5	32	97	353	177
20	Gasóleo	293	916	491	917	6,8	6	8	10	32	96	712	334
21	Gasóleo	294	940	440	944	4,1	8	9	8	31	96	762	437
22	Gasóleo	277	919	349	920	2,7	7	2	14	31	107	1192	825
23	Gasóleo	300	933	334	937	1,3	8	9	8	30	95	894	669
24	GLP	295	977	382	982	2,6	8	7	9	31	94	945	637
25	Gás natural	292	959	353	961	2,0	5	13	5	30	100	801	576
26	GPL	299	1007	319	1009	3,2	5	18	2	30	94	560	457
27	GPL	304	1011	331	1009	3,5	3	18	2	30	99	295	209
28	GPL	308	1005	468	1011	3,0	6	3	12	31	100	707	399
29	GPL	312	1006	483	1011	7,4	5	4	12	32	104	514	268
30	GPL	305	1004	455	1008	2,0	8	9	9	30	99	1328	783

Base de Dados I– Fontes fixas associadas a instalações com combustão (continuação).

Características de escoamento													
Código fonte	Tipo de Combustível	temp. ambiente (K)	pressão ambiente (hPa)	temp. escoamento (K)	pressão de escoamento (hPa)	Humidade (%)	Velocidade (m/s)	O2 (%)	CO2 (%)	massa molecular (kg gás húmido/kmol)	Isocinetismo (%)	Caudal efluente gasoso efc. (m ³ /h, gás húmido)	Caudal efluente gasoso efc. (m ³ /h, gás seco)
31	GPL	310	1004	549	1009	1,5	4	3	12	30	93	481	212
32	GPL	321	1012	445	1012	2,7	9	8	8	30	97	967	467
33	GPL	305	1005	376	1005	2,0	4	20	1	30	94	261	175
34	GPL	302	999	494	1001	5,6	7	15	3	31	103	7003	3610
35	Gasóleo	297	986	376	986	10,0	4	9	10	33	93	247	157
36	Gasóleo	302	986	364	986	8,7	5	5	15	33	93	342	228
37	GPL	302	993	428	994	3,7	5	10	7	32	98	471	289
38	GPL	304	1012	506	1012	5,9	8	14	4	31	105	731	325
39	Gasóleo	304	1001	333	1008	5,7	7	6	11	32	95	1179	909
40	Fúel	298	1002	351	1005	1,9	23	14	5	30		41982	31791
41	Gasóleo	294	979	440	984	5,8	6	11	8	31	99	770	437
42	Biomassa	291	963	394	965	4,2	8	11	8	31	94	2359	1498
43	GPL	293	996	580	1001	4,0	10	4	12	31	104	1758	785
44	GPL	293	994	358	998	6,7	7	16	3	30	97	674	502
45	Biomassa	297	1020	369	1022	2,3	5	19	2	30	94	797	620

Base de Dados I- Fontes fixas associadas a instalações com combustão (continuação).

Características de escoamento													
Código fonte	Tipo de Combustível	temp. ambiente (K)	pressão ambiente (hPa)	temp. escoamento (K)	pressão de escoamento (hPa)	Umidade (%)	Velocidade (m/s)	O2 (%)	CO2 (%)	massa molecular (kg gás húmido/kmol)	Isocinetismo (%)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás húmido)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás seco)
46	Gás natural	293	1011	417	1015	2,1	9	14	4	30	104	2459	1576
47	GPL	297	1002	429	1006	2,0	8	12	5	30		1055	655
48	Biomassa	304	995	366	995	1,1	5	17	3	30	95	1854	1343
49	GPL	293	996	580	1001	3,9	10	4	12	31	104	1758	785
50	Biomassa	294	1004	423	1009	3,9	6	14	6	31	97	3400	1924
51	Biomassa	311	997	381	997	3,7	7	16	4	30	105	4499	3051
52	Biomassa	311	997	381	997	3,7	7	16	4	30	105	4499	3051
53	GPL	299	1014	442	1016	1,8	5	12	5	30	105	3074	1828
54	Gasóleo	298	1017	467	1012	1,5	8	13	6	30	93	2147	1247
55	Fúel	298	1008	429	1011	5,1	8	13	4	32	95	1738	1071
56	GPL	306	1017	567	1020	6,4	9	11	6	30	98	3216	1224
57	GPL	299	1012	353	1020	2,3	18	19	1	30	96	32617	25356
58	GPL	299	970	340	972	2,2	19	17	3	30	94	20667	14828
59	GPL	300	971	556	973	3,3	8	9	7	31	94	2805	1161
60	Nafta	299	973	328	974	2,2	25	18	3	30	92	25370	20372

Base de Dados I- Fontes fixas associadas a instalações com combustão (continuação).

nº	temp. ambiente (K)	pressão ambiente (hPa)	temp. escoamento (K)	pressão de escoamento (hPa)	Humidade (%)	Velocidade (m/s)	O2 (%)	CO2 (%)	massa molecular (kg gás húmido/kmol)	Isocinetismo (%)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás húmido)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás seco)
61	300	974	395	976	1.1	10	13	6	30	95	24198	17802
62	295	920	440	924	3.1	9	6	9	31		2280	1253
63	298	1013	352	1015	1.2	6	16	3	29		307	237
64	286	971	435	974	2.6	7	3	10	31		1696	997
65	303	981	378	981	4.9	2	18	4	31	91	351	233
66	292	987	430	990	1.2	6	17	4	30	95	926	568
67	295	969	457	970	1.6	6	12	7	30	110	508	286
68	295	970	351	970	1.3	4	6	11	30	102	222	163
69	296	963	596	967	4.5	12	8	8	31		756	317
70	292	959	373	961	1.6	8	12	6	30		2029	1246
71	306	978	437	980	4.1	5	4	13	32	110	3166	1838
72	295	977	379	980	3.4	6	9	7	30	102	2499	1733
73	301	973	355	978	2.8	5	6	9	30	100	2467	1777
74	289	991	430	993	3.2	6	16	3	30	109	5024	3029
75	296	956	447	960	1.6	7	5	11	30		4135	2361

nº	temp. ambiente (K)	pressão ambiente (hPa)	temp. escoamento (K)	pressão de escoamento (hPa)	Humidade (%)	Velocidade (m/s)	O2 (%)	CO2 (%)	massa molecular (kg gás húmido/kmol)	Isocinetismo (%)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás húmido)	Caudal efluente gasoso efc. (m3/h, gás seco)
76	296	999	473	1002	1.6	10	15	5	30		5576	3128
77	301	954	437	957	0.9	7	4	13	30		1371	789
78	299	996	365	997	1.6	5	17	4	30		1348	961
79	298	1006	387	994	1.5	6	11	7	30		634	430
80	298	973	497	977	1.5	9	8	9	30		356	186
81	302	977	443	979	5.0	6	7	9	31		739	417
82	297	1011	400	1009	0.4	6	7	10	30	108	624	426

Código fonte	Tipo de Combustível	Concentração (mg/Nm ³)																	
		Partículas	SO ₂	NO _x	CO	COVs	Arsénio	Níquel	mercúrio	cádmio	Chumbo	Cobre	Crómio	Estanho	Zinco	Antimónio	HF	HCl	
1	Nafta	3,50	53,50	13,00	244,00	10,50													
2	Gasóleo	14,40	17,10	20,50	14,30	6,40		6,09E-02			7,35E-01	3,11E-01		7,48E-01	6,69E-01	2,75E-03			
3	Coque	44,96	45,02	28,95	1355,48	45,58												1,339455	
4	Coque	59,61	593,83	106,37	279,27	41,72	7,23E-02	5,25E-02	2,53E-03	5,52E-03	9,08E-01	4,66E-01	3,69E-02				0,1615	1,4133	
5	Fúel	84,00	1211,50	682,00				4,24E+00	8,20E-03										
6	Nafta	119,50	1234,00	713,50	15,50	0,74	1,85E-03	1,12E+00		2,64E-02	4,77E-02	2,38E-02	4,30E-02						
7	Nafta	170,78	951,57	364,55	61,60	8,11	2,01E-02	6,05E-01	1,41E-03	6,24E-03	3,49E-02	1,26E-02	4,40E-02						
8	Gás natural	3,20		85,03	14,65	11,67													
9	Gás natural	3,00		13,00	39,00	7,00													
10	Fúel	26,67	671,48	293,46	210,03	9,84	1,87E-03	3,74E-02	6,92E-03	3,74E-03	3,74E-02	1,12E-02	1,87E-02						
11	Fúel	19,30	1112,63	388,04	38,66	14,57	1,78E-03	4,81E-02	6,59 E-03	3,56E-03	3,56E-02	4,81E-02	1,78E-02						
12	Gás Natural			94,00	6,15	5,00													
13	Gás Natural			122,11	6,15	7,03													
14	Gás Natural	3,00		10,00	10,00	5,00													
15	GPL			68,00	124,00	3,94													

Código fonte	Tipo de Combustível	Concentração (mg/Nm3)																	
		Partículas	SO ₂	NO _x	CO	COVs	Arsênio	Níquel	mercúrio	cádmio	Chumbo	Cobre	Crômio	Estanho	Zinco	Antimônio	HF	HCl	
16	GPL																		
17	GPL																		
18	GPL			105,00	4,00	5,00													
19	Gasóleo	28,50	92,50	117,00	9,00	11,50				2,39E-02									
20	Gasóleo	37,00		119,00	10,00	0,51													
21	Gasóleo	19,89		107,00	18,50	5,76				3,27E-03									
22	Gasóleo	6,00		117,00	985,00	3,00				3,76E-02									
23	Gasóleo	29,50	14,50	93,00	28,50	10,00				3,69E-02									
24	GLP	3,00	14,00	102,00	6,00	9,00				3,63E-02									
25	Gás natural			45,00	21,00	13,00													
26	GPL	1,80		53,00	6,00	7,29													
27	GPL	3,40		91,00	6,15	3,00													
28	GPL	2,05		153,50	22,50	19,00													
29	GPL	5,25		174,50	8,50	7,00													
30	GPL	2,50		119,00	25,00	21,00													

nº	Partículas (mg/Nm³)	SO2 (mg/Nm³)	NOx (mg/Nm³)	CO (mg/Nm³)	COVs (mg/Nm³)	Arsénio	Níquel	mercurio	cádmio	Chumbo	Cobre	Crómio	Estanho	Zinco	Antimónio	HF	HCl
31	3.40		143.00	413.15	120.00												
32	3.00				23.50												
33	8.00	46.00	53.00	115.00	11.00												
34	26.00	14.00	144.00	19.00	1.00					1.01E-01							
35	26.00	14.00	158.00	30.00	2.00					1.11E-01							
36	8.00	14.00	89.00	72.50	4.50					1.06E-01							
37	8.50		55.00	6.00	10.00												
38	5.50				7.50												
39	3.00	173.00	121.00	12.00	2.00					1.89E-02							
40	3.80	679.00	264.00	522.00	26.00					1.96E-02							
41	23.00	14.00	121.00	10.00	4.00												
42	39.64	20.74	386.88	78.86	6.25	1.45E-03	2.90E-02		2.90E-03	2.90E-02	1.01E-02	1.88E-02					
43	2.83	108.50	228.00	18.00	5.00					3.11E-02							
44	10.00		14.50	229.00	16.00												
45	113.50		50.00	2506.50	86.50												

nº	Partículas (mg/Nm3)	SO2 (mg/Nm3)	NOx (mg/Nm3)	CO (mg/Nm3)	COVs (mg/Nm3)	Arsénio	Níquel	mercurio	cádmio	Chumbo	Cobre	Crómio	Estanho	Zinco	Antimónio	HF	HCl
46	2.40		55.50	14.50	7.00												
47			82.00	1171.50	30.50												
48	60.00		105.00	1839.00	109.00												
49	2.83	108.50	228.00	18.00	6.50					3.06E-02							
50			131.00	970.00	28.00												
51	24.7		72.00	327.80	10.50												
52	24.7		72.00	327.80	10.50												
53	2.76		133.00	6.00	8.00												
54	2.30		91.50	310.50	22.00					3.06E-02							
55	253	1360	537.50	9.00	13.00					5.20E-03							
56	9.00	14.00	124.00	9.50													
57																	
58																	
59	6.00		81.00	20.00	14.00												
60	116.50	69.00	176.00	137.00	21.00												

nº	Partículas (mg/Nm³)	SO2 (mg/Nm³)	NOx (mg/Nm³)	CO (mg/Nm³)	COVs (mg/Nm³)	Arsénio	Níquel	mercurio	cádmio	Chumbo	Cobre	Crómio	Estanho	Zinco	Antimónio	HF	HCl
61	19.50	46.00	340.50	423.00	25.00												
62			121.50	7.00	11.50												
63			49.00	7.00	25.50												
64			4.00	11.00	2.00												
65	254.00		80.00	3814.00	7.00												
66	21.00	17.00	159.00	2307.00	63.00												
67	2.20		47.13	5.13	15.64					5.16E-02							
68	2.20	46.00	121.00	1.00	25.90					5.15E-02							
69			157.02		12.52												
70			63.33	132.80	12.50												
71	13.11	1771.00	834.49	13.00	10.59												
72		3.67	3.00	94.00	2.83												
73	5.33		90.20	4.04	11.25												
74	0.50	8.60	43.46	98.71	5.37												
75			161.64		14.86												

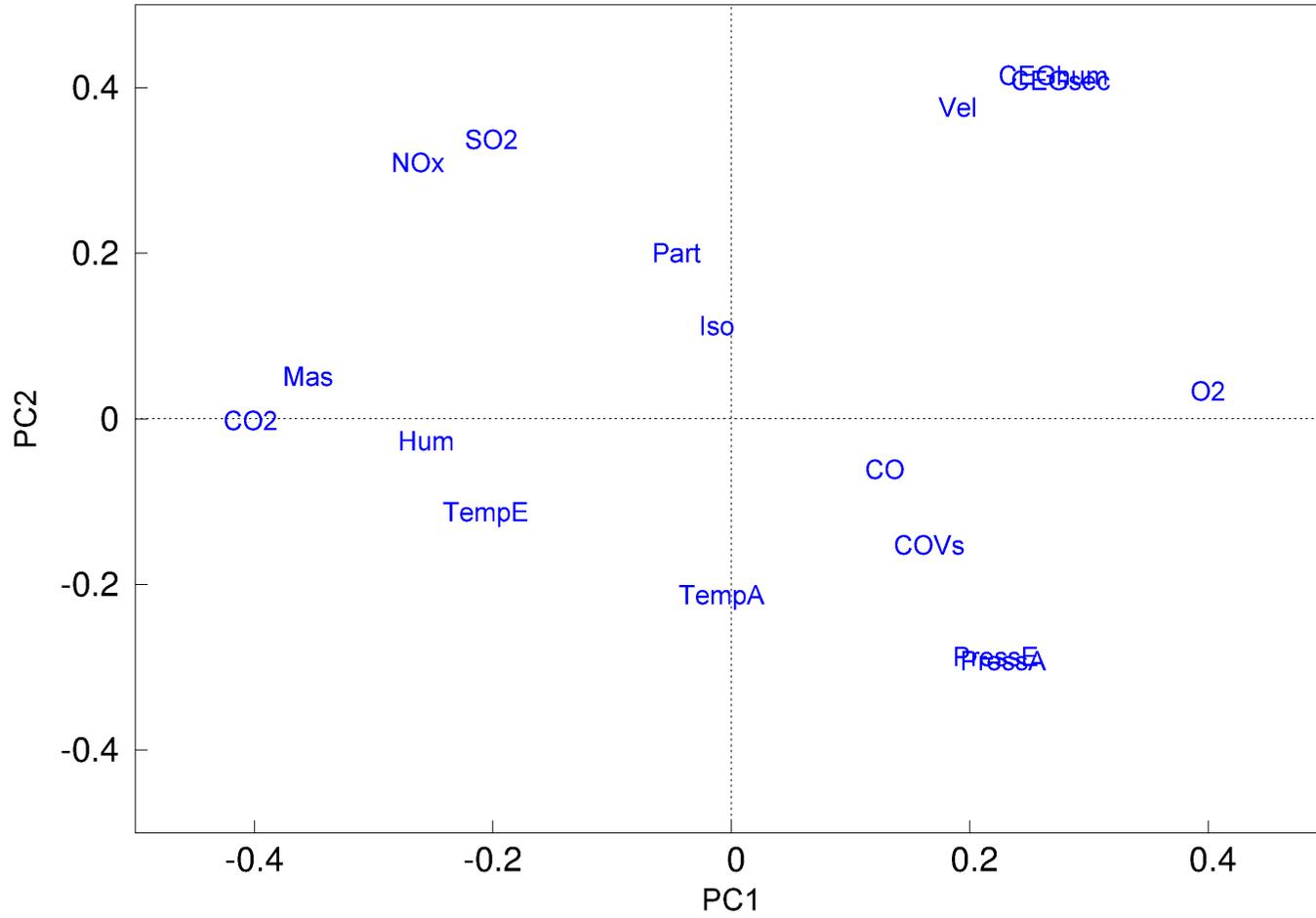
nº	Partículas (mg/Nm³)	SO2 (mg/Nm³)	NOx (mg/Nm³)	CO (mg/Nm³)	COVs (mg/Nm³)	Arsénio	Níquel	mercurio	cádmio	Chumbo	Cobre	Crómio	Estanho	Zinco	Antimónio	HF	HCl
76	2.54		63.20		20.01												
77	3.59		125.50		9.68												
78	83.18		199.29		44.71												
79	4.99		79.87		46.33												
80	5.87		117.56		3.70												
81			107.48		13.08												
82	1.70		121.08		3.92												

Anexo V – Matriz de correlação e gráficos do PCA

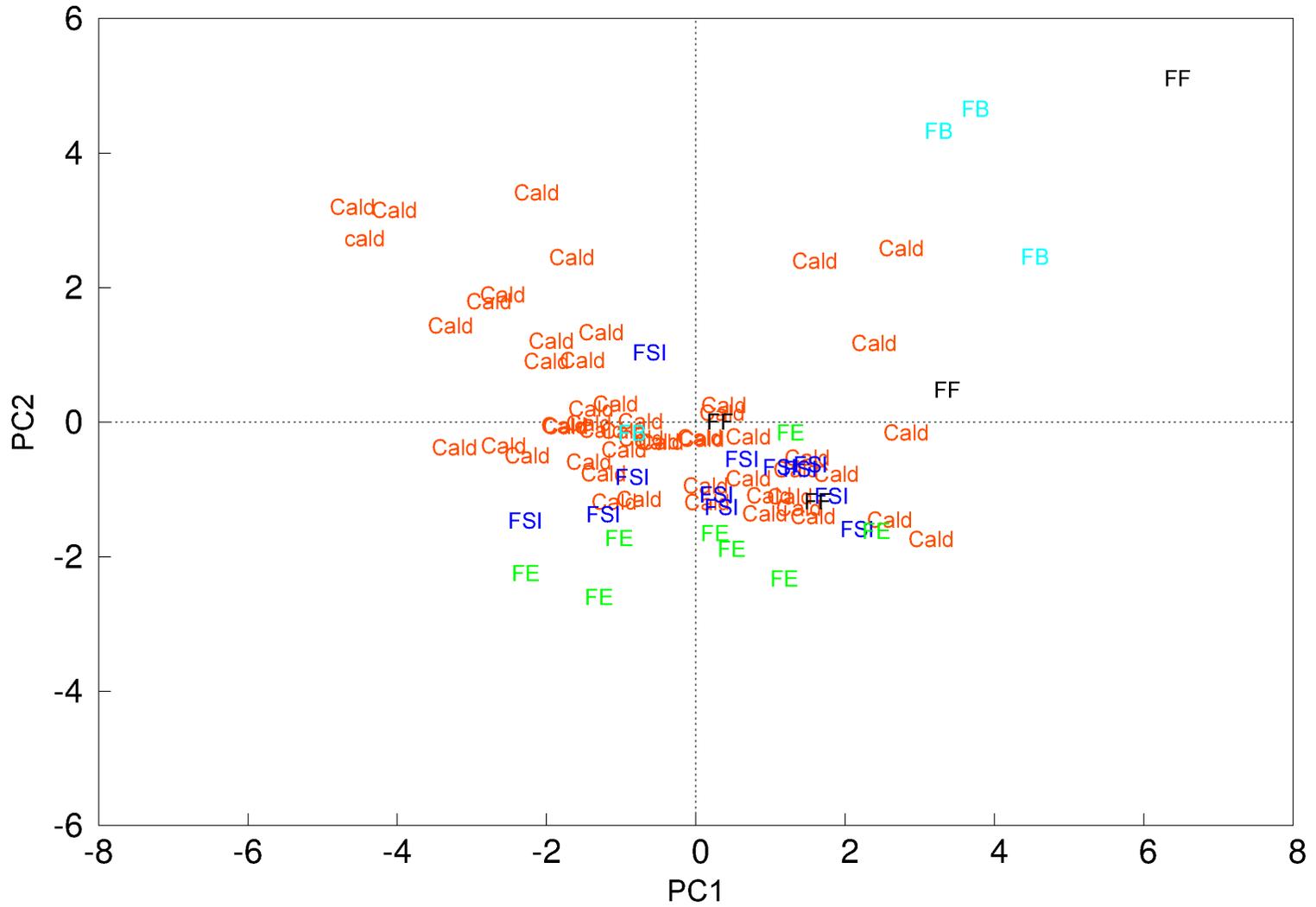
Matriz de correlação para as 17 variáveis

	TempA	PressA	TempE	PressE	Hum	Vel	O2	CO2	Mas	Iso	CEGhum	CEGsec	Part	SO2	Nox	CO	COVs
TempA	1.0																
PressA	0.393	1.0															
TempE	0.156	0.084	1.0														
PressE	0.393	0.994	0.101	1.0													
Hum	0.220	-0.040	0.162	-0.030	1.0												
Vel	-0.144	0.002	-0.005	0.020	-0.250	1.0											
O2	-0.069	0.347	-0.451	0.321	-0.220	0.192	1.0										
CO2	0.041	-0.343	0.429	-0.324	0.232	-0.188	-0.953	1.0									
Mas	0.124	-0.192	0.206	-0.179	0.817	-0.245	-0.493	0.533	1.0								
Iso	-0.095	0.019	-0.051	0.025	0.121	-0.006	0.092	-0.050	0.094	1.0							
CEGhum	-0.018	0.085	-0.227	0.089	-0.188	0.656	0.376	-0.349	-0.218	0.039	1.0						
CEGsec	-0.017	0.088	-0.261	0.092	-0.189	0.652	0.383	-0.359	-0.218	0.030	0.998	1.0					
Part	-0.057	-0.089	-0.097	-0.102	0.152	-0.042	0.183	-0.109	0.205	0.189	-0.004	-0.007	1.0				
SO2	0.009	-0.128	0.202	-0.126	0.158	0.104	-0.212	0.258	0.319	0.173	0.086	0.060	0.457	1.0			
Nox	0.023	-0.227	0.176	-0.220	0.191	0.032	-0.352	0.409	0.394	0.176	-0.020	-0.038	0.411	0.867	1.0		
CO	-0.081	0.092	-0.117	0.085	-0.125	-0.133	0.316	-0.232	-0.109	0.115	-0.018	-0.015	0.460	-0.088	-0.084	1.0	
COVs	0.151	0.245	-0.069	0.225	-0.338	-0.025	0.219	-0.202	-0.312	0.028	-0.044	-0.042	0.118	-0.074	-0.051	0.489	1.0

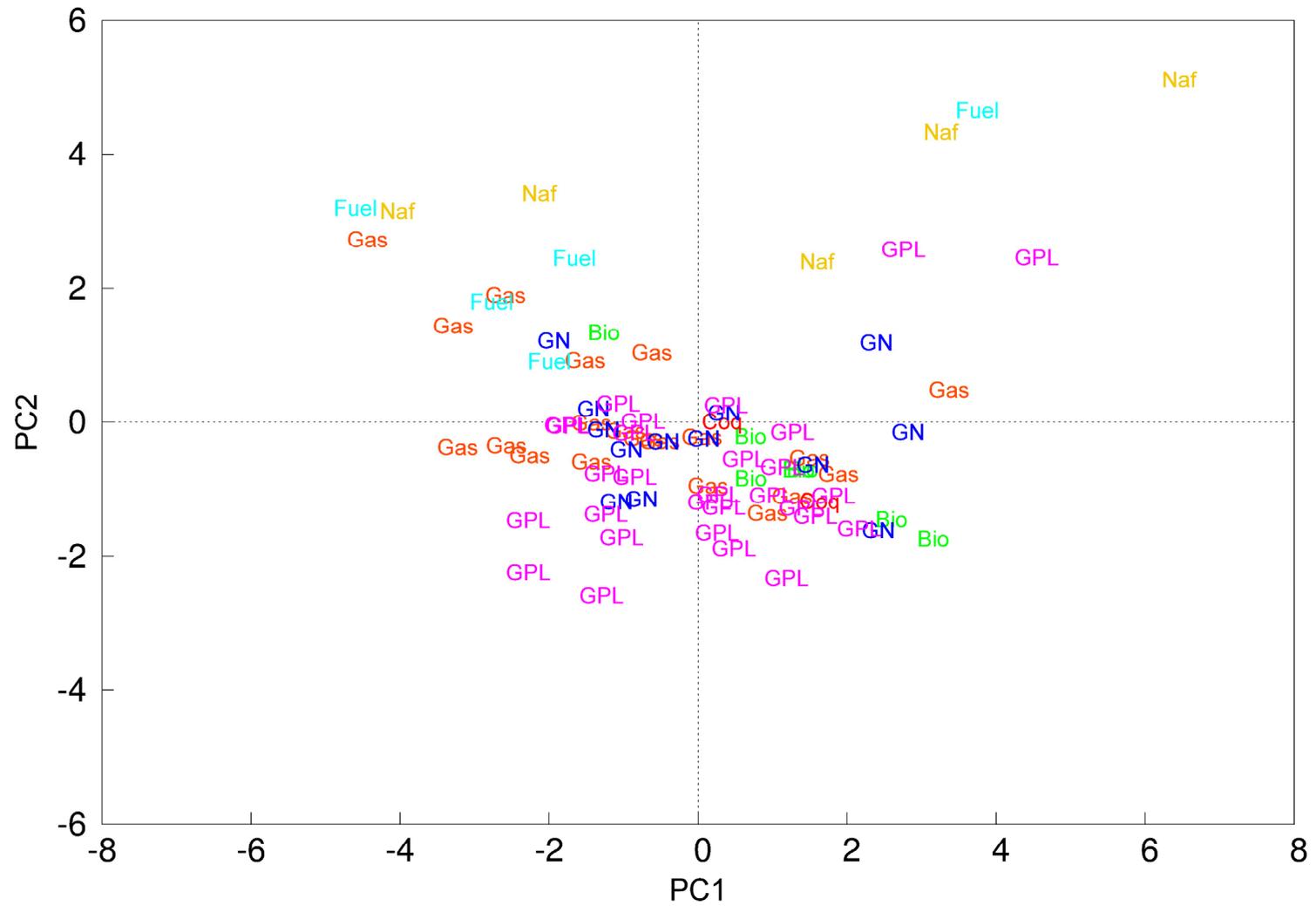
A negrito são as correlações com impacto no PCA. A cinza encontram-se evidenciadas outras correlações com interesse para o sistema industrial em estudo.



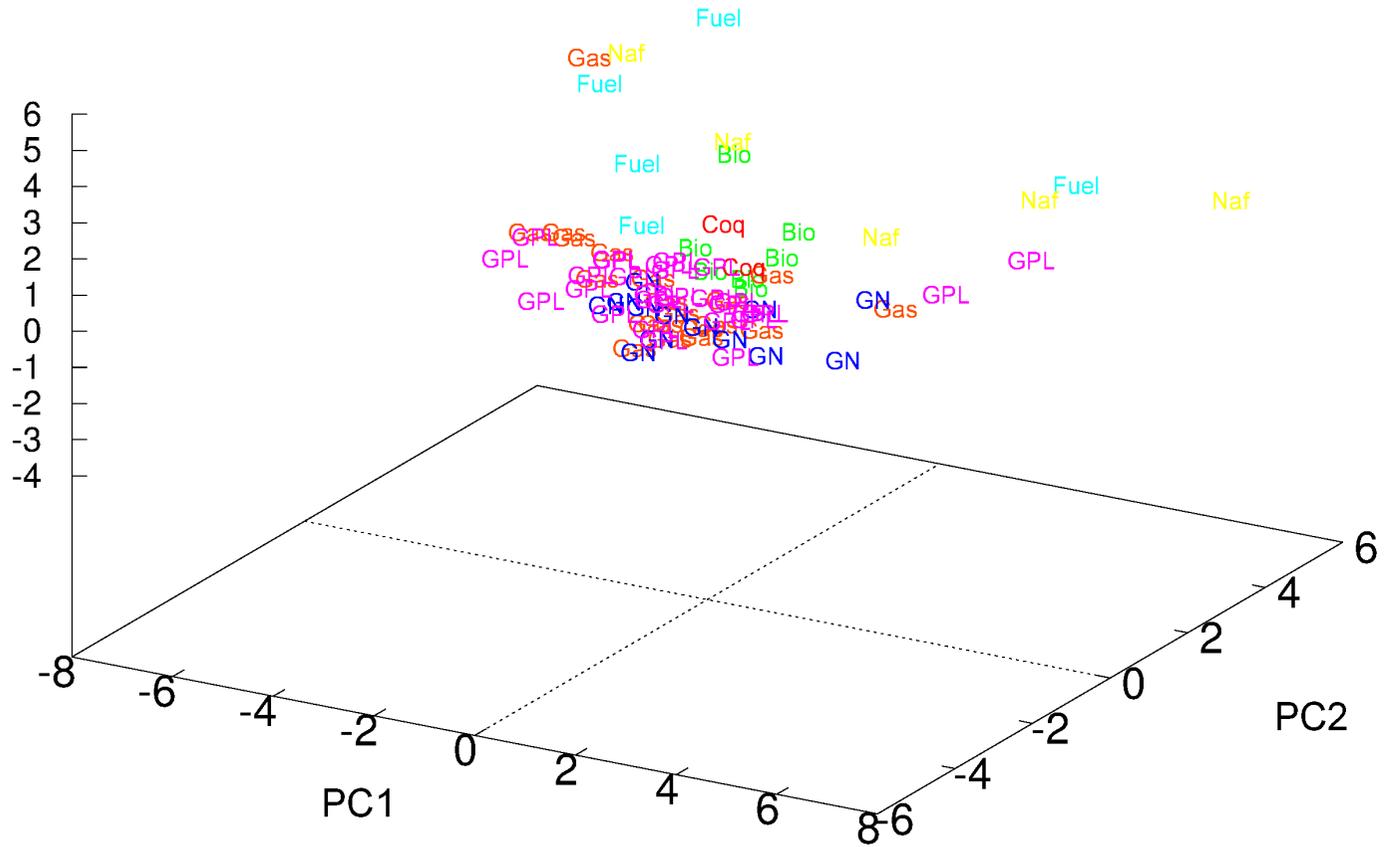
Representação das variáveis originais no novo sistema de eixos (PC1 vs PC2).



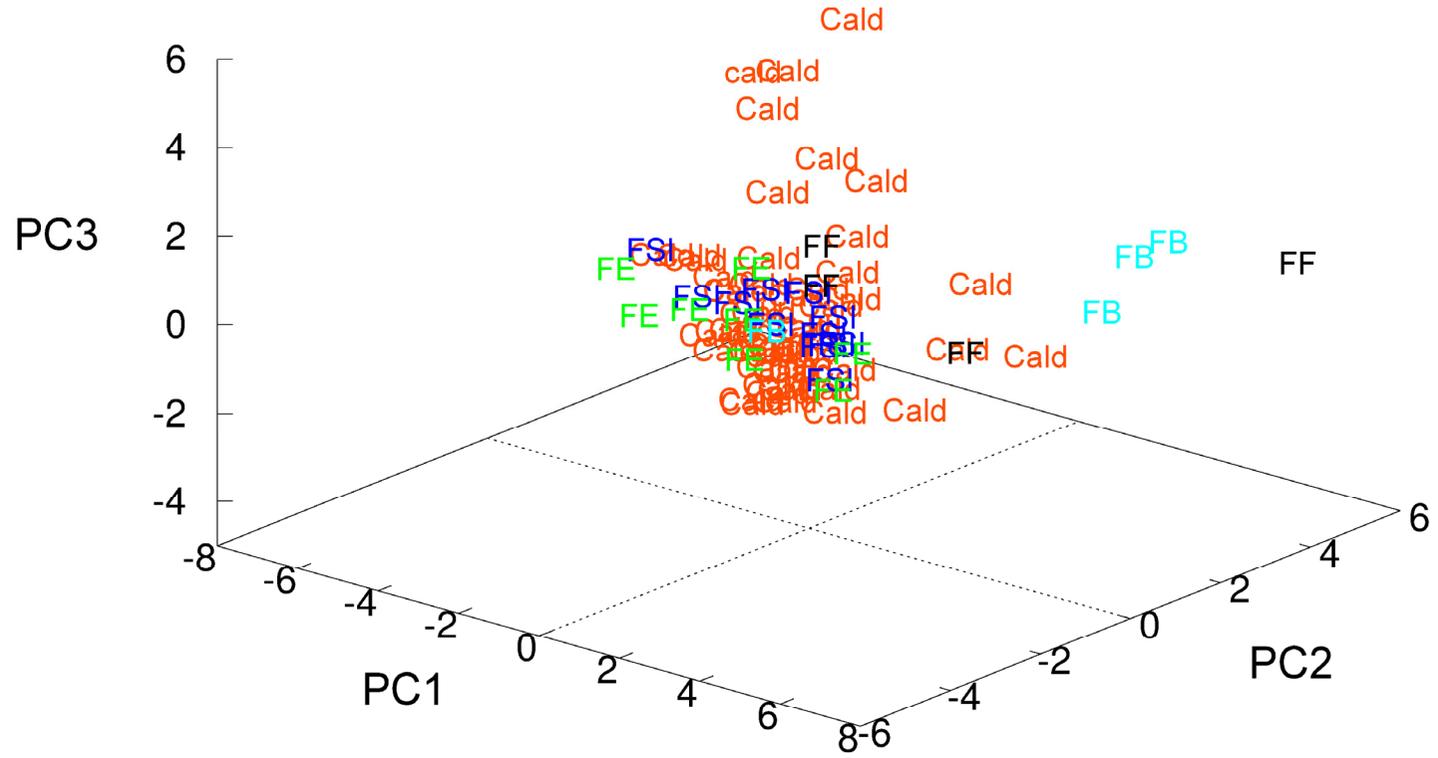
Representação dos casos relativos ao tipo de fontes no novo sistema de eixos, PC1/PC2, após a aplicação do PCA sobre o conjunto de dados com 17 variáveis. As cores atribuídas estão relacionadas com os diferentes grupos considerados.



Representação dos casos relativos ao tipo de combustível no novo sistema de eixos, PC1/PC2, após a aplicação do PCA sobre o conjunto de dados com 17 variáveis. As cores atribuídas estão relacionadas com os diferentes grupos considerados.



Representação dos casos relativos ao tipo de combustível associada no novo sistema de eixos, PC1/PC2/PC3.



Representação dos casos relativos ao tipo de instalação associada no novo sistema de eixos, PC1/PC2/PC3.