

Decreto-Lei n.º 242/2001, de 31 de Agosto

(alterações:
DL 98/2010, de 11 de Agosto)

Francisco Póvoas
CCDR-Centro

1

Principais Tópicos da Apresentação

- 1 - Objecto e Âmbito
- 2 - Definições
- 3 - Outros conceitos
- 4 - Actividades abrangidas
- 5 - Limiar de abrangência
- 6 - Emissões difusas e confinadas
- 7 - Exemplo de aplicação

2

1 - Objecto e Âmbito

Objecto:

- Reduzir os efeitos directos e indirectos das emissões de COV em certas instalações;
- Reduzir os riscos potenciais para a saúde humana e para o ambiente.

Âmbito:

- Aplica-se às actividades constantes no Anexo I, quando os consumos de solventes nas instalações excedam as quantidades limiar estabelecidas no Anexo IIA.

3

2 - Definições

O que é um Composto Orgânico?

- é uma substância que tem pelo menos o elemento carbono e um ou mais dos seguintes elementos químicos: hidrogénio, halogéneo, oxigénio, enxofre, fósforo, silício ou azoto, exceptuando-se os óxidos de carbono, carbonatos e bicarbonatos inorgânicos.

O que é Composto Orgânico Volátil?

- é um composto orgânico com pressão de vapor igual ou superior a 0,01kPa a 293, 15K (20 °C), ou com volatilidade equivalente nas condições de utilização (P e T).

O que é um Solvente?

- é algo que serve para dissolver substâncias.

4

O que é um Solvente Orgânico ?

Qualquer Composto Orgânico que, sozinho ou combinado com outros agentes, seja utilizado, sem sofrer alterações:

- para dissolver matérias-primas, produtos e resíduos;
- como agente de limpeza;
- como dissolvente, como meio de dispersão;
- para ajustamento da viscosidade, ou tensão superficial;
- como plastificante ou como conservante.

Nota: se há reacção química não se aplica!!!

5

3 - Outros conceitos...

Pressão atmosférica normal = 101,3kPa = 1 atm

Equação de Antoine (líquidos puros):

$$P = e^{\left(A - \frac{B}{T - C}\right)}$$

Em que:

P – pressão de vapor;

T – temperatura em K;

A, B e C – parâmetros ajustáveis (tabelados)

6

Exemplo:

- Água pura a 20°C

$$P_v = 2,4 \text{ kPa}$$

- Água pura a 100°C

$$P_v = 101,3 \text{ kPa}$$

Pressão de vapor = Pressão atmosférica → Ebulição

7

4 – Actividades abrangidas (Anexo I)

- Fabrico de revestimentos (tintas, tintas de impressão, vernizes, colas);
- Utilização de revestimentos e revestimentos adesivos
- Actividades de revestimento (tintas, vernizes) em veículos, madeira, tecidos, têxteis, curtumes, bobinas e fios metálicos para bobinas);
- Limpeza a seco;
- Fabrico de calçado, fármacos e laminados de madeira e plástico;
- Actividades de Impressão;
- Processamento de borracha;
- Limpeza de superfícies;
- Extração e refinação de óleos;
- Retoque de veículos;
- Impregnação de madeiras;

8

5 - Limiar de Abrangência

No Anexo II -A estão definidas, para as actividades do Anexo - I, os consumos acima dos quais se verifica a abrangência pelas disposições do diploma.

9

Exemplo de verificação de abrangência:

Fábrica de metalomecânica:

- Limpeza de superfícies (consome 5t c/ frase de risco R45);
- Pintura (solvente existente na tinta utilizada 8 t);

Conclusão:

- está abrangida para as duas actividades;
- tem de fazer dois planos de gestão de solventes!

10

6 – Emissões confinadas e difusas

Quais são as emissões confinadas()?

Todas as que **são** controladas:

- S1 – em gases residuais ;
- S5 – destruídos por processo químico/físico (pe: incinerados ou absorvidos em sistema de tratamento de gases ou água);
- S6 – recolhidos em resíduos, mas que não vão poder ser reaproveitados (estes últimos são S8, pe solventes sujos);
- S6 – vendidos em preparações (contidos nas tintas quando são estas o produto final);
- S8 – em solventes para recuperar (solventes sujos);

11

Quais são as emissões difusas (F)?

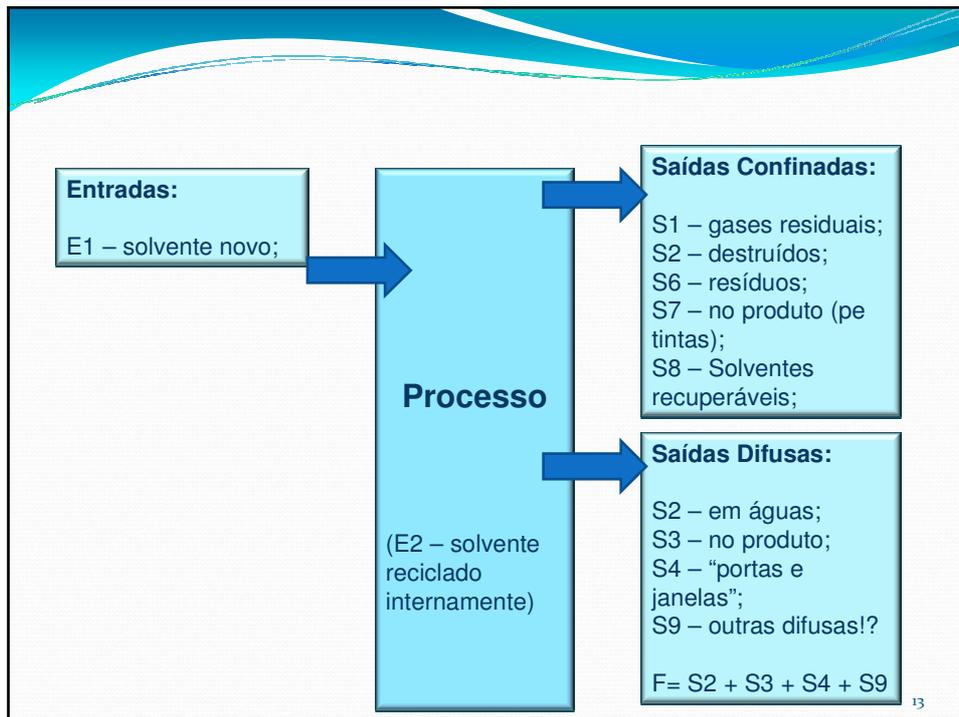
Todas as que **não são** controladas:

- S2 - os que são emitidos em águas residuais não tratadas ;
- S3 -os que saem nos produtos na forma de contaminantes (pe: deficiente secagem);
- S4 – os que saem para a atmosfera na forma não confinada (portas, janelas, etc);
- S9 – outros.... (!)

$$F = S_2 + S_3 + S_4 + S_9$$

Como?

12



PGS ou BM ou a Conta de deve/haver!

Admitimos:

“não há acumulação de massa no processo, ou a mesma é desprezável”

então:

Entradas Totais = Saídas Totais

$E1 = \text{Confinadas } (S1 + S5 + S6 + S7 + S8) + \text{Difusas } (F = S2 + S3 + S4 + S9)$

ou:

$\text{Difusas} = F = E1 - (S1 + S5 + S6 + S7 + S8)$

14

$$\% \text{ Difusas} = 100 \times \frac{\text{Total Difusas}}{\text{Solvente fresco} + \text{Solvente reciclado internamente}} = 100 \times \frac{F}{E1 + E2}$$

15

Caso prático

A empresa A, do ramo da metalomecânica, possui no seu processo uma etapa de pintura.

Dados do ano X:

- a pintura é efectuada numa cabine com uma chaminé;
- a cabine funcionou 2 000h;
- o caudal médio de exaustão da chaminé é 10 000 Nm³/h;
- a secagem é efectuada dentro da nave fabril;
- o consumo de tinta no ano é 15 000kg;
- a tinta tem 50% de um solvente na composição;
- o teor médio de COT (das 2 amostragens anuais é 150mg/Nm³);

16

Mais pressupostos.....

- resultam do processo 500kg de resíduos (com 5% de COV);
- as águas residuais contêm COV e não são tratadas (1 000 m³ de efluente com 0,01%(m/m));
- para limpeza da cabine de pintura foram usados 300kg de solvente puro (mesmo solvente da tinta);
- resultaram da limpeza 250kg de solvente sujo com 75% de de COV;

17

A fábrica está abrangida pelo DL 242/2001?

- a actividade está descrita no DL 242/2001 ?
 - Sim! Na alínea c) da actividade B) do Anexo I!
- o consumo excede o limiar do Anexo II-A (5t)?

Consumo total = todo o que entrou – todo o que pode ser recuperado (C = E_I - S₈)

$$C = 15\ 000 \times 50\% + 300 \times 100\% - 250 \times 75\% = 7\ 612,5 \text{ kg}$$

18

O que tem de cumprir?

Segundo o Anexo II-A:

- Para os gases residuais $COT < 100 \text{mg/Nm}^3$;
- As emissões difusas $< 25\%$ do solvente consumido;

19

Contas de deve e haver!

Entradas Totais		
na Tinta	= 15 000 x 50%	7 500,0
solvente limpeza	300 x 100%	300,0
TOTAL = E1		7 800,0
Saídas confinadas		
S1 - gases residuais	= $COT \times (1/1000000 \text{mg/kg}) \times (PM_{\text{solvente}} / (C \text{ no solvente}) \times \text{horas} \times \text{Caudal volúmico} \times (1/1000000 \text{mg/kg}))$	3 500,0
S5 - destruídos	Não há tratamento de águas nem de gases!	0,0
S6 - resíduos	= 500 x 5%	25,0
S7 = no produto para venda	Não é fábrica de tintas ou colas!	0,0
S8 - solvente para recuperar	= 250 x 75%	187,5
Total		3 712,5

20

Um parêntesis....

Um dos principais erros dos PGS:

- Confusão entre COT e Solvente!

Nas monitorizações o que é determinado é COT – Carbono Orgânico Total, que é o carbono que está presente no solvente;

Exemplo: Numa chaminé que faz a exaustão de uma cabine de pintura que usa uma tinta com benzeno (C6 H6) é medido o COT = 100mg/Nm³;

O que foi medido foi o Carbono que existe no solvente!

$$PM (C_6 H_6) = 6 \times 12 + 6 \times 1 = 78$$

$$\text{Carbono no } C_6H_6 = 6 \times 12 = 72$$

$$\text{Concentração de Benzeno} = 100 \times 78/72 = 108\text{mg/Nm}^3$$

21

Cumpre?

As Emissões Difusas:

$$\text{Difusas} = F = E_1 - (S_1 + S_5 + S_6 + S_7 + S_8)$$

$$F = 7\,800,0 - 3\,712,5 = 4\,087,5\text{kg}$$

$$\% \text{ Difusas} = 100 \times (F / (E_1 + E_2)) =$$

$$= 100 \times (4\,087,5 / (7\,800 + 0)) = 52,4\%$$

$$52,4\% > 25\% \quad \text{NÃO CUMPRE!}$$

Nas Emissões Gasosas confinadas:

a concentração de COT na chaminé = 150 > 100mg/Nm³;

NÃO CUMPRE!

22

Implicações?

- 1) Tem de monitorizar 2 x/ano, porque terá de corrigir o processo para cumprir VLE's das emissões confinadas e das difusas (apesar de não exceder os LM min da Portaria 80/2006);
- 2) Há muitas emissões difusas, pelo que vamos ter de confinar mais o processo (a secagem não pode ocorrer na nave fabril!);

23

Uma hipótese de resolução (sem compromisso!!)

1) Duplicar a ventilação da cabine de modo a que a concentração de COT seja metade;

- pressuposto: o solvente não evapora mais!
- Problema associado:
“Diluir o efluente gasoso? (cf com o DL 78/2004);

**Não está definido qual o caudal correcto
para um processo!**

24

**2) Vamos instalar uma estufa para secagem!
Quanto temos de evaporar na estufa?**

$$\text{Difusas máximas} = 25\% \times 7\,800 = 1\,950\text{kg}$$

A evaporar > difusas reais - difusas máximas

$$> 4\,087,5 - 1\,950,0 = 2\,137,5\text{ kg}$$

Arredondando para 2 500kg

Volume mínimo de gás para cumprir o VLE (100mg/Nm³)

$$\text{Volume} = \frac{2\,500[\text{kg}]}{100 \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right] \times \left(\frac{1}{1\,000\,000} \right) \left[\frac{\text{kg}}{\text{mg}} \right]} = 25\,000\,000 \text{Nm}^3 / \text{ano}$$

25

Caudal de gás (assumindo 4 000h de secagem):

$$\text{Caudal} = \frac{\text{Volume}}{\text{Horas}} = \frac{25\,000\,000}{4\,000} = 6\,250 \text{Nm}^3 / \text{hora}$$

**Não esquecer de estudar a temperatura óptima
para a secagem...**

26

Contas de deve e haver!

Entradas Totais		
na Tinta	= 15 000 x 50%	7 500,0
solvente limpeza	300 x 100%	300,0
TOTAL = E1		7 800,0
Saídas confinadas		
S1 - gases residuais	- NA CABINE - NA SECAGEM	3 500,0 +
		2 137,5
S5 - destruídos	Não há tratamento de águas nem de gases!	0,0
S6 - resíduos	= 500 x 5%	25,0
S7 = no produto para venda	Não é fábrica de tintas ou colas!	0,0
S8 - solvente para recuperar	= 250 x 75%	187,5
Total		5 850,0

27

E ENTÃO?

As Emissões Difusas:

$$\text{Difusas} = F = E_1 - (S_1 + S_5 + S_6 + S_7 + S_8)$$

$$F = 7\,800 - 5\,850 = 1\,950 \text{ kg}$$

$$\% \text{ Difusas} = 100 \times (F / (E_1 + E_2)) =$$

$$= 100 \times (1\,950 / (7\,800 + 0)) = 25\%$$

$$25\% = 25\% \quad \text{CUMPRE (no limite)!}$$

28

Notas finais:

- os casos reais são, em geral, muito mais complexos;
- em regra, são usadas misturas de solventes e é necessário estimar a proporção relativa de cada solvente no efluente gasoso (pe aplicando a Lei de Raoult);
- Os PGS têm de apresentar uma boa explicação e fundamentação das considerações de base (apresentando por exemplo, análises químicas de resíduos, etc).

29

FIM!

30