

DL 242/2001, de 31 de Agosto
Conceitos técnicos e legais

Francisco Póvoas
Técnico superior - CCDRC

Tópicos da apresentação

- **Definições de:**
 - Solvente;
 - Composto orgânico = Compostos de carbono
 - Compostos Orgânicos Voláteis (COV)
 - Carbono Orgânico Total (COT);
 - Solvente orgânico;
- **Conceitos:**
 - Pressão de vapor;
 - Equação de Antoine;
 - Volatilidade;
- **Plano de gestão de solventes**
 - Quantidades consideradas no balanço;
 - Balanço de massa (ou balanço material);

Solvente – é uma substância que serve para dissolver substâncias.

Composto orgânico (ou composto de carbono) - 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.

Química Orgânica = Química do Carbono

Volatilidade – capacidade de se transformar em gás ou vapor.

Composto orgânico volátil (COV)– 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/T).

Solvente orgânico (alínea cc) do art.º 2º do DL 242/2001):

é 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 o DL 242/2001

Pressão é a força exercida por unidade de área.

Pressão atmosférica é o efeito do peso da atmosfera sobre os corpos;

Pressão atmosférica normal = 101,3kPa = 1 atm

Pressão de vapor de líquidos puros:

Equação de Antoine (líquidos puros):

$$P = e^{\left(A - \frac{B}{T - C}\right)} \quad \text{Ou} \quad P = 10^{\left(A - \frac{B}{T - C}\right)} \quad \text{OU.....}$$

em que:

P – pressão de vapor ;

T – temperatura;

A, B e C – parâmetros ajustáveis (tabelados)

Nota: verificar sempre em que unidades está expressa a pressão e a temperatura....

A equação de Antoine traduz a realidade física:

Maior temperatura => maior pressão de vapor => mais vaporização

*A uma dada pressão atmosférica os líquidos puros **fervem à temperatura a que:***

Pv = Pressão atmosférica

Exemplo:

água – solvente inorgânico

$$\log P_v = A - \frac{B}{C + T} \Leftrightarrow T = -C - \frac{B}{\log P_v - A}$$

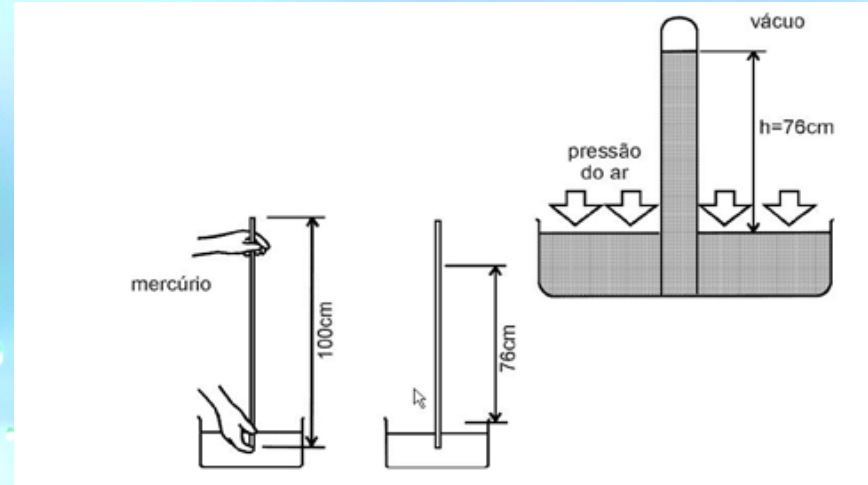
A = 7,96681; B = 1668,21; C = 228,00

Pv em mm Hg

T em °C

A pressão normal ao nível do mar = 760 mm Hg:

pela equação anterior:



$T(\text{ebulição água a } 760 \text{ mm Hg}) = 100^\circ\text{C}$

***Mas com a altitude a pressão atmosférica é menor:
por exemplo: na Guarda a pressão é por vezes 680
mmHg***

$T(\text{ebulição água a } 680\text{mm Hg}) = 97^\circ\text{C}$

No caso de misturas de solventes:

Lei de Raoult:

Se tivermos uma mistura com líquidos (ou solventes)....

- X_i - fracção molar do solvente i na mistura líquida
- $P_{v_i}^*$ - pressão de vapor do solvente i quando puro (da equação de Antoine)
- P_{v_i} - pressão vapor (parcial) do solvente i na mistura;

$$P_{v_i} = X_i \times P_{v_i}^*$$

Da equação conclui-se que:

numa mistura de um líquido com uma substância não volátil a pressão de vapor na mistura é menor... ou seja a Temperatura de ebulição é maior na mistura do que no solvente puro.

Balanço de massas

É a aplicação da Lei da Conservação da Massa (enunciada por Lomonosof em 1760, ficou conhecida por Lei de Lavoisier (que só a veio a enunciar em 1773)).

A lei é válida para reacções químicas correntes (não aplicável a reacções nucleares).

Aplicando a processos que utilizam solventes, considerando que não há acumulação de massa:

Massa de solventes que entra = Massa de solventes que sai

ENTRADAS

Entradas (E) – quantidade de solventes orgânicos, puros ou contidos em preparações, utilizados numa determinada actividade (*q*) do art.º 2º);

$$E = E1 + E2$$

E1 – quantidade de solventes novos entradas no processo vindos do exterior (puros ou em preparações);

Nota:

- contabilizam-se a partir das quantidades de solventes puros e das quantidades de solventes contidos nas preparações (a composição tem de ser conhecida).

E2 – quantidade de solventes recuperados e reutilizados no processo;

Notas:

- são os solventes reciclados no interior da instalação;
- tem de haver um processo de **concentração** de solvente (destilação, pe) – **não se aplica a reutilizações**;
- o processo de valorização de solventes perigosos pode estar sujeito a licenciamento – caso de solventes halogenados (e) do art.º23º do DL 178/2006, de 5 de Setembro, na redacção conferida pelo DL 73/2011, de 17 de Junho).

SAÍDAS = EMISSÕES

Emissões: quaisquer descargas de COV de uma instalação para o ambiente (*m*) do art.º2º);

Emissões difusas (*n*) do art.º2º): quaisquer emissões de COV para a atmosfera, solo, e ou água, que não é feita através de um dispositivo preparado para dirigir ou controlar essas emissões, bem como os solventes incluídos nos produtos, salvo disposições em contrário no Anexo II-A;

- disposições em contrário no Anexo II-A para:

- 17- fabrico de revestimentos, tintas de impressão, vernizes e colas;

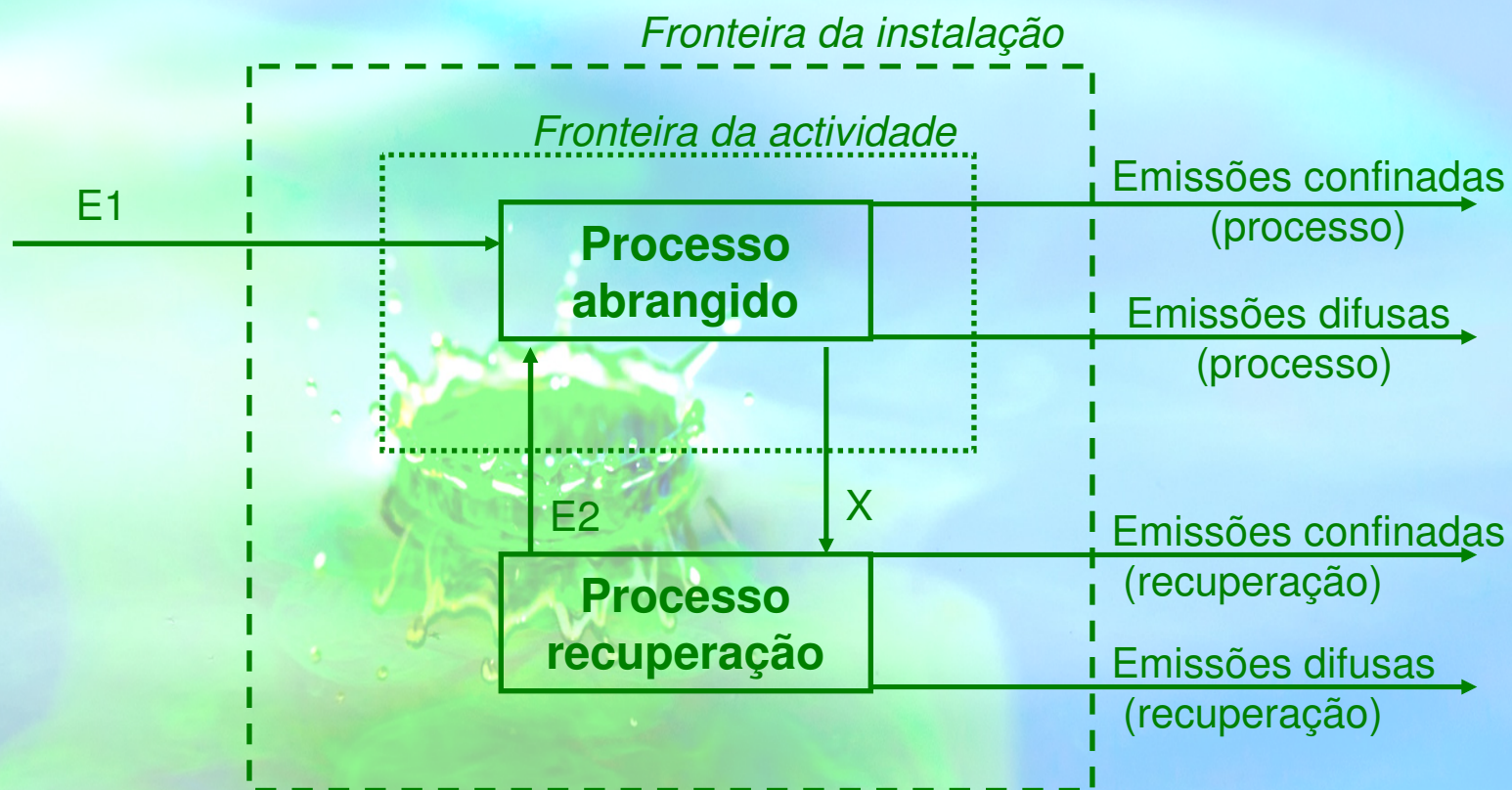
- 18 – Processamento de borracha;

- 20 – Produtos farmacêuticos;

- incluem emissões não confinadas através de janelas, portas, respiradouros e aberturas afins.

Emissões confinadas: todas as que são efectuadas através de um dispositivo preparado para dirigir ou controlar essas emissões (*sem definição no DL*).

Representação esquemática do processo:



Balanço de massas:

Se não existe recuperação de solventes, considera-se a fronteira da instalação:

$$E = E1 = \text{Emissões confinadas} + \text{Emissões difusas}$$

Se existe valorização de solventes, **deveria** considerar-se a fronteira da actividade abrangida:

$$E1 + E2 = \text{Emissões confinadas} + \text{Emissões difusas}$$

(a legislação não traduz este balanço...na definição do VL de emissões difusas)

Emissões confinadas

S1 – Emissões em gases residuais:

- são os emitidos para a atmosfera através de chaminés;
- a quantidade é calculada a partir das monitorizações efectuadas;

$$S1 = n.^{\circ} \text{ de horas anuais de emissão (h)} \times \text{caudal mássico de COV (kg/h)}$$

Notas:

- *não confundir COV e COT!*
- *só podem ser contabilizadas as fontes de emissão relacionadas com a actividade abrangida (p.e., não se podem considerar caldeiras!);*
- *se houver sistema de tratamento de gases é a fracção que não foi tratada.*

Emissões confinadas (continuação...)

S5 – solventes orgânicos destruídos ou recolhidos em sistemas de tratamento de gases ou de águas

Notas:

- é a fracção de solvente que, quando existe um sistema de tratamento, foi tratada;

$$S5 = n.^{\circ} \text{ de horas (h)} \times \text{caudal COV entra no STEG(kg/h)} \times \text{Eficiência STEG(fracção)}$$

$$\text{Eficiência STEG} = (\text{Caudal COV entra} - \text{Caudal COV sai}) / \text{Caudal COV entra}$$

- filtros de carvão ?????

Exemplo:

Caudal de COV na chaminé = 1kg/h;

Filtros de carvão pesam 4kg/ unidade

capacidade de retenção dos filtros = 0,7kg COV /filtro

O filtro vai saturar em 42 min!!!

Ao fim de 42 min temos 4,7kg de resíduos!!!!

Se funciona 2 000h teremos 14 toneladas de resíduos!!!¹⁵

Emissões confinadas

S6 – solventes orgânicos contidos em resíduos.

Notas:

- *refere-se exclusivamente a resíduos que vão ser eliminados;*
- *tem de ser declarados no SIRAPA com código D (eliminação);*
- *os resíduos a valorizar no exterior são contabilizados em S8*
- *os destinatários têm de estar autorizados para a operação;*
- *só podem ser contabilizados resíduos do processo associado;*

S7 – solventes orgânicos puros ou em preparações com valor comercial.

Notas:

- *exemplo típico: tintas para venda (fábrica de tintas)*

S8 – solventes orgânicos recuperados para reutilização, mas que não entram no processo.

Notas:

- *solvente encaminhado para valorização no exterior da instalação*

Emissões difusas

S2 – Solventes em águas residuais não tratadas ou à saída de sistema de tratamento:

Notas:

- *cálculo do mesmo tipo do de S1;*
- *os COV tratados/eliminados são contabilizados em S5, conjuntamente com os COV **abatidos** nos gases;*

S3 – Solventes no produto final na forma de contaminante ou resíduos;

Notas:

- *exemplo: secagem incompleta de peças pintadas,*
- *é mesmo emissão difusa!!!*

Emissões difusas

S4 – Solventes emitidos para a atmosfera através de portas, janelas, etc:

Notas:

- quantidade correspondente a S2, mas para a atmosfera;

S9 – Solventes orgânicos libertados por outra forma???

Notas:

- exemplo: ???????
- mas é difusa!!!!

Emissões difusas (F)

$$F = S2 + S3 + S4 + S9$$

Na verdade não é viável contabilizar as emissões difusas...

então:

$$F = E1 - (S1 + S5 + S6 + S7 + S8)$$

Cumprimento do VL (% de difusas):

$$\% \text{ emissões difusas} = \frac{F \times 100}{(E1 + E2)}$$

A close-up photograph of a water splash on a green leaf. The water is captured in mid-air, creating a crown-like shape with many small droplets. The leaf is a vibrant green and shows some water droplets. The background is a soft, out-of-focus blue and green. The word "Obrigado!" is written in a bold, green, sans-serif font, centered over the water splash.

Obrigado!