



## 1 Introdução

### 1.1 Qualidade do Ar

A qualidade do ar [1] é o termo que se usa, normalmente, para traduzir o grau de poluição no ar que respiramos. Pode ser composto por parâmetros meteorológicos, como sejam a velocidade e a direcção do vento, temperatura e humidade relativa, radiação solar, pressão atmosférica e precipitação, e parâmetros antropogénicos, como sejam a concentração de óxidos de azoto, dióxido de enxofre, ozono, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e partículas em suspensão com diâmetro aerodinâmico de 10 e 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2.5}$ ). A poluição do ar é provocada por uma mistura de substâncias químicas, lançadas no ar ou resultantes de reacções químicas, que alteram o que seria a constituição natural da atmosfera. Estas substâncias poluentes podem ter maior ou menor impacto na qualidade do ar, consoante a sua composição química, concentração na massa de ar em causa e condições meteorológicas. Assim, por exemplo, a existência de ventos fortes ou chuvas poderão dispersar os poluentes, ao passo que a presença de luz solar poderá acentuar os seus efeitos negativos. A altura a que as emissões ocorrem pode igualmente afectar a dispersão dos poluentes. Por exemplo, as emissões dos veículos automóveis terão, provavelmente, um maior impacto imediato no ambiente circundante e ao nível do solo do que as chaminés altas, as quais causam sobretudo problemas de poluição no solo a uma maior distância da sua fonte.

As fontes emissoras dos poluentes atmosféricos são numerosas e variáveis, podendo ser antropogénicas ou naturais. As fontes antropogénicas são as que resultam das actividades humanas, como a actividade industrial ou o tráfego automóvel, enquanto as fontes naturais englobam fenómenos da Natureza, tais como emissões provenientes de erupções vulcânicas ou fogos florestais de origem natural.

Como dito anteriormente, a qualidade do ar é caracterizada através da utilização de indicadores diversos, geralmente expressos pela concentração de um dado poluente num determinado intervalo de tempo. Os indicadores mais utilizados são os poluentes dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO) e partículas totais em suspensão (PTS), sendo também classificados como poluentes primários, uma vez que são emitidos directamente para a atmosfera. Existem outros poluentes, como o ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ), que resultam de reacções químicas entre os poluentes primários designando-se, por isso, como poluentes secundários.

A concentração de poluentes na atmosfera depende, fundamentalmente, das suas emissões e das condições meteorológicas existentes podendo, nalguns casos, ocorrer o seu transporte a grandes distâncias antes de atingirem o nível do solo, razão pela qual estas matérias são também objecto de acordos e convenções internacionais. Os efeitos dos poluentes atmosféricos na saúde humana, e também nos ecossistemas, 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. Existem ainda factores de sensibilidade nos indivíduos que determinam a maior ou menor severidade dos efeitos, tais como idade, estado nutricional, condição física ou mesmo predisposições genéticas, o que torna necessária a avaliação para diferentes grupos de risco.

As principais fontes antropogénicas de poluentes atmosféricos são as instalações de combustão – centrais térmicas, caldeiras industriais e incineradores –, os processos industriais e os veículos a motor, destacando-se os veículos automóveis.

A metrologia é uma matéria fundamental para qualquer das áreas da engenharia, tendo em consideração a necessidade das instituições, nomeadamente as de índole industrial, terem de se reger por normas de qualidade cada vez mais exigentes. O controlo que se tem de fazer para garantir produtos finais de qualidade exige equipamentos de medição adequados que se têm de manter em conformidade com as especificações (nomeadamente de incerteza).

Deste modo surge a necessidade de incorporar, estudar e estabelecer um modelo para o cálculo das incertezas associadas às medições dos aparelhos de controlo dos poluentes atmosféricos quer ao nível das empresas poluentes quer ao nível das estações metrológicas de controlo da qualidade do ar.

O presente trabalho pretende dar uma contribuição positiva nesse campo, pois tem como objectivo calcular a incerteza existente nas medições dos analisadores de monitorização das emissões gasosas na Refinaria de Sines e poder fornecer um contributo para a Agência Portuguesa do Ambiente, Rede de Qualidade do Ar do Alentejo, em Sines, nas medições lidas na Estação Metrológica de Monte dos Chãos, determinando a incerteza nos valores medidos durante o ano de 2007. Sabendo-se que a incerteza de medição compreende, em geral, muitos componentes, alguns destes componentes podem ser estimados, com base na distribuição estatística dos resultados das séries de medições e podem ser caracterizados pelos desvios-padrão experimentais. Os outros componentes, que também podem ser caracterizados por desvios-padrão, são avaliados a partir da distribuição de probabilidades assumida, com base na experiência ou noutras informações. Entende-se que o resultado da medição é a melhor estimativa do valor da mensuranda, e que todos os componentes da incerteza, incluindo aqueles resultantes dos efeitos sistemáticos, como os componentes associados às correcções e aos padrões de referência, contribuem para a dispersão.

A qualidade do ar é uma componente relevante do ambiente, determinante para a saúde pública e para o equilíbrio dos ecossistemas. Os efeitos negativos resultantes da deterioração da qualidade do ar constituem já uma preocupação para muitos peritos da área da saúde e do ambiente, responsáveis políticos e cidadãos em geral. As concentrações dos diversos poluentes atmosféricos no ar ambiente, num determinado local, resultam das emissões que têm lugar na sua proximidade e do transporte e dispersão dos poluentes a partir de locais mais



afastados, sendo também significativamente dependentes das condições meteorológicas.

Actualmente, devido aos vários problemas que estão associados à emissão de gases para a atmosfera, é necessário pensar-se em gestão do ar, não apenas à escala local, como acontecia há alguns anos atrás, mas à escala regional e mesmo planetária.

Alguns dos problemas referidos relacionam-se com a emissão dos gases de efeito de estufa, a diminuição da camada do ozono, o *smog* fotoquímico, as mudanças climáticas, a saúde humana, entre outros. As duas principais estratégias consideradas ao nível da gestão do ar são pela qualidade do ar e pelas emissões.

A qualidade do ar está relacionada com a afectação que os valores de concentração dos vários poluentes considerados têm na fauna, flora e na saúde humana. Assim, considera-se que, numa determinada área, pode-se emitir desde que não sejam ultrapassadas as concentrações dentro dos limites estipulados como aceitáveis para a qualidade do ar.

Estes limites são regulamentados em diplomas legais e decididos à escala planetária e regional. A qualidade do ar é avaliada pela medição da poluição causada por substâncias lançadas directamente para a atmosfera ou resultantes de interacções ocorridas entre os poluentes e entre os poluentes e constituintes da atmosfera, e que alteram a constituição natural da atmosfera.

A gestão pelas emissões de poluentes está relacionada com o facto da concentração dos poluentes aplicáveis a cada indústria não poder ultrapassar os limites obrigatórios, independentemente dos valores de qualidade do ar, serem ou não atingidos. Esta estratégia baseia-se, essencialmente, na aplicação das melhores técnicas disponíveis e no conceito da Produção Mais Limpa. Assim à Refinaria de Sines [2] foi concedida a Licença Ambiental (LA) N°48/2007 emitida ao abrigo do Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de Agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (Diploma PCIP), para a actividade de fabricação de produtos petrolíferos refinados (CAE 23200), para a actividade de produção de electricidade (CAE 40110) e distribuição de vapor e de água quente (CAE 40301).

As actividades PCIP realizadas na instalação são:

Fabrico de produtos petrolíferos refinados (**actividade PCIP principal**), identificado através da categoria 1.2, Anexo I do Diploma PCIP, com uma capacidade instalada licenciada de tratamento de petróleo bruto de 10 000 000 t/ano;

- Actividades incluídas na categoria 1.1 do Anexo I do Diploma PCIP, por possuir instalações de combustão com potência calorífica de combustão superior a 50 MW (Mega *watt*), cuja capacidade instalada das instalações de combustão é de 368,2 MW (Mega *watt*), e uma central de cogeração com uma potência térmica instalada total de 336,2 MWth (Mega *watt* térmico) e uma potência eléctrica instalada total de 82 MWe (Mega *watt* eléctricos), estando previsto o início de sua laboração no segundo semestre de 2008 e cujo resumo se transcreve, podendo ser consultada a sua totalidade no anexo E.



Para garantir o cumprimento destes parâmetros a instalação está equipada com equipamentos de monitorização de poluentes na chaminé principal, na fornalha HG-H1 e na caldeira BF4:

### Monitorização contínua de fontes pontuais

#### 1 - FF1 (Chaminé Principal)

Parâmetro	VLE em mg/Nm <sup>3</sup> (3% O <sub>2</sub> )
SO <sub>2</sub>	3500
NO <sub>x</sub>	700
<i>Partículas</i>	150

#### 2- FF6 (HG)

Parâmetro	VLE em mg/Nm <sup>3</sup> (8% O <sub>2</sub> )
SO <sub>2</sub>	2700
NO <sub>x</sub>	1500
<i>Partículas</i>	300

As condições de cumprimento para a Chaminé Principal e fornalha do HG são:

- nenhum dos valores médios de um mês de calendário ultrapassar qualquer dos valores-limite de emissão estabelecidos;
- nenhum dos valores médios diários exceder em mais de 30% o VLE estabelecido.

#### 3 – CE-BF4

Parâmetro	VLE em mg/Nm <sup>3</sup> (3% O <sub>2</sub> )
SO <sub>2</sub>	3500
NO <sub>x</sub>	700
<i>Partículas</i>	150

Condições de cumprimento para a caldeira BF4 são:

Para os poluentes SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, monitorização na localização actual, e para o poluente partículas, monitorização após o precipitador electrostático. No caso dos parâmetros medidos em contínuo:

- nenhum valor médio diário validado exceder os VLE definidos; e
- 95% dos valores médios horários validados durante o ano não excederem 200% dos VLE definidos.



## 2 Caracterização da *Holding Galp Energia*

Constituída em Abril de 1999, a Galp Energia [3] é a *holding* responsável pela reestruturação do sector energético em Portugal, nas áreas do petróleo e do gás natural, detendo 100% da Petrogal (com actividade na produção e exploração de petróleo e na refinação e comercialização de produtos petrolíferos) e 100% da GDP - Gás de Portugal (que se dedica à importação e transmissão de gás natural, através da Transgás, e à distribuição de gás natural através de seis distribuidoras regionais).

Além da liderança no mercado português, a Galp Energia está também presente em Espanha, Cabo Verde, Moçambique, Guiné-Bissau, Angola e Brasil.

Empresa de referência no mercado ibérico de energia, consciente da sua responsabilidade na gestão do impacto das suas actividades, produtos e serviços na sociedade, apresenta um vastíssimo historial. O seu aparelho refinador é constituído pelas refinarias de Sines e de Leça da Palmeira. Possui uma capacidade de destilação instalada de 15.2 Mt/ano (10.4 Mt/ano em Sines e 4.8 Mt/ano em Leça da Palmeira). A Galp Energia garante, autonomamente, 80 a 90% do abastecimento de produtos petrolíferos consumidos no país. Nos últimos cinco anos as duas refinarias trataram, em média, 13,8 milhões de toneladas/ano de petróleo bruto e outras matérias-primas, o que representa uma taxa média de utilização de 90,8%.

A actividade da Galp Energia cinge-se, fundamentalmente, a três grandes segmentos de negócio: Exploração & Produção, Refinação & Distribuição e Gás & Power.

A liberalização do mercado e a privatização da empresa levaram a Galp Energia a modernizar-se, renovando a rede dos postos de abastecimento, com *revampings* nas unidades refinadoras, tornando-se assim mais competitiva.

A capacidade de atrair e realizar parcerias que proporcionem oportunidades adicionais de criação de valor será um elemento chave para o desenvolvimento futuro da empresa. A vocação Atlântica de Portugal que já levou outras empresas portuguesas a estratégias de sucesso pode ser uma opção interessante para a Galp, consolidada a implantação Ibérica.

► **Designação Social:** Galp Energia, SGPS, SA

► **Objecto:** Gestão de participações sociais de outras sociedades do sector energético, como forma indirecta do exercício de actividades económicas.

Data da Constituição: 22 de Abril de 1999

Sede Social: Rua Tomás da Fonseca - Torre C - Edifício Galp Energia - 1600-209 Lisboa

Telefone: 21 724 25 00

Fax: 21 724 05 73

Capital Social: 829 250 635 Euros

NIPC/M.C.R.C. de Lisboa: 504 499 777



► **Accionistas e participação no capital:**

ENI S.p.A. - 33,34%

Amorim Energia, B.V.- 33,34%

Parpública - Participações Públicas (SGPS), S.A. - 7%

Caixa Geral de Depósitos, S.A. - 1%

Restantes accionistas - 25,32%

**Mandatos em curso: 2008-2010**

**Conselho de Administração:**

Presidente: Dr. Francisco Luís Murteira Nabo

Vice-Presidente: Eng. Manuel Ferreira De Oliveira (1)

(1) Presidente da Comissão Executiva

**2.1 Compromisso e Política da Galp Energia**

A Galp Energia preocupa-se seriamente com o impacto da sua actividade na comunidade. Por isso, faz parte dos seus objectivos melhorar, continuamente, aquilo que faz, para desta forma contribuir para o desenvolvimento sustentável.

Assim, pretende constituir uma empresa nacional de petróleo e gás, organizada segundo moldes de modernidade internacional, capaz de desempenhar um papel importante na economia portuguesa e de se afirmar no negócio internacional de energia, ganhando massa crítica que lhe permita competir no mercado Ibérico e nos PALOPs.

O compromisso é o da conquista da preferência dos consumidores através de ofertas integradas de energia e serviços complementares em mercados onde a Galp Energia possa assegurar vantagens competitivas, criando valor para os Accionistas, Clientes e Colaboradores.

**2.1.1 Política de Ambiente, Qualidade e Segurança**

A Galp Energia, Empresa de referência no mercado Ibérico de energia assume a responsabilidade pela gestão do impacto das suas actividades, produtos e serviços na Sociedade.

Tem como compromisso a melhoria contínua da qualidade dos seus processos, produtos e serviços, o desempenho ambiental e da segurança das pessoas e bens, como contributo para um desenvolvimento sustentável.

Para isso, a Galp Energia tem como objectivos de sustentabilidade:

- Proteger a saúde e segurança dos colaboradores e de todas as pessoas afectadas pelas suas actividades;



- Satisfazer as necessidades dos clientes fornecendo-lhes produtos e serviços que correspondam às suas expectativas de modo a estabelecer uma relação de confiança e fidelidade com a marca Galp;
- Cumprir a legislação e regulamentos operacionais, ambientais, de segurança e saúde aplicáveis às suas actividades;
- Aplicar as melhores práticas e estabelecer estratégias de prevenção contínua de riscos para a segurança, a saúde e o ambiente;
- Assegurar a utilização eficiente da energia e dos recursos e a incorporação de tecnologias seguras e inovadoras na gestão das suas actividades, minimizando a poluição e a produção de resíduos, de forma a garantir a sustentabilidade da Empresa e do meio ambiente envolvente;
- Promover a sensibilização e a formação dos colaboradores para as suas obrigações individuais e colectivas na segurança das actividades, na protecção do ambiente e na melhoria da qualidade de vida;
- Incluir metas e objectivos de Ambiente, Qualidade e Segurança nos planos de negócio, medindo e avaliando os resultados obtidos para assegurar a sua eficácia e melhoria;
- Informar, de forma responsável e transparente, as partes interessadas (accionistas, colaboradores, clientes, fornecedores, autoridades, comunidade) sobre o desempenho em Ambiente, Qualidade, Segurança e Saúde;
- Aplicar os requisitos de gestão ambiental, da qualidade e da segurança estabelecidos em normas internacionalmente reconhecidas.

A Galp Energia como Empresa social e ambientalmente responsável, constituída por uma equipa motivada, competente e inovadora, empenhada em gerar valor para os accionistas, pretende satisfazer os clientes e contribuir para o bem-estar da Sociedade.

## **2.2 A Refinação e Logística no Grupo Galp Energia**

A gestão do "*core business*" do Grupo Galp Energia está organicamente atribuída a várias Unidades de Negócio, cujo objectivo comum é a maximização da Criação de Valor.

A Unidade de Negócio, que tem como atribuição primária gerir a área industrial associada ao petróleo, é designada ARL (Aprovisionamento, Refinação e Logística).

Os grandes objectivos atribuídos à ARL podem ser resumidos da forma seguinte:

- Assegurar, de uma forma atempada e sustentada, a cobertura das necessidades do mercado de produtos petrolíferos, petroquímicos e de solventes industriais, seleccionando e aprovisionando as matérias-primas (próprias ou adquiridas) e produtos em vias de fabrico e usando de forma eficaz e eficiente as infra-estruturas industriais de refinação de petróleos e de logística primária;



- Rentabilizar as instalações e maximizar a margem de refinação, assegurando elevadas taxas de fiabilidade e disponibilidade dos equipamentos e maximizando os rendimentos de processamento, sem prejuízo do cumprimento dos requisitos de segurança de pessoas e bens e de protecção do meio ambiente;
- Definição dos planos de produção das refinarias e o aprovisionamento das matérias-primas, recorrendo a um modelo de programação linear, basicamente constituído por um simulador processual associado a um optimizador económico.

O **Aparelho Refinador** da Galp Energia é constituído pelas Refinarias de Sines e de Leça da Palmeira.

A Refinaria de Sines dispõe duma capacidade de destilação instalada de 10.4 milhões de toneladas por ano e duma configuração processual orientada para a maximização da produção de gasolinas a partir da matéria-prima, dispondo para isso duma unidade de conversão catalítica de destilados muito pesados, designada por *Fluid Catalytic Cracking (FCC)*.

A Refinaria de Leça da Palmeira dispõe duma capacidade de destilação instalada de 4,8 milhões de toneladas por ano e a sua configuração processual privilegia a produção simultânea de combustíveis, lubrificantes, produtos aromáticos de base (BTX) para a indústria petroquímica (*petrochemical feedstocks*), solventes industriais e ceras de petróleo.

Ambas as refinarias dispõem de aparelhos tecnologicamente actualizados, mercê dos sucessivos projectos de *upgrading* a que foram sujeitos. Prossegue, entretanto, a implementação de medidas complementares de adequação ambiental e de segurança, que permitirão às refinarias atingir elevados padrões de desempenho nestes domínios.

A distorção da procura registada no mercado de combustíveis rodoviários, traduzida num crescente e significativo aumento de consumo de gasóleo em detrimento das gasolinas, vai implicar um novo reajustamento processual do aparelho refinador, que maximize a obtenção de destilados intermédios, estando já em fase de conclusão o respectivo estudo de rentabilidade.

A **Logística** dispõe de vários Parques de Armazenagem e Expedição de Produtos, estrategicamente distribuídas pelo território nacional (Continente e Ilhas), localizados nas imediações de grandes centros consumidores ou importantes eixos viários cuja finalidade é assegurar o abastecimento das redes de distribuição capilar da Empresa e de outros operadores do mercado nacional de combustíveis líquidos. Estes parques são alimentados, a partir das refinarias, por *pipeline* ou por navios tanques.

Prosseguem, entretanto, as iniciativas de consolidação da expansão da Empresa no mercado espanhol, passando algumas delas pelo fortalecimento da infra-estrutura logística respectiva, que conta já com uma participação na CLH - Companhia Logística de Hidrocarburos - com um Parque de Armazenagem e Expedição de Produtos em Valência.



## 2.3 Caracterização da Empresa Petrogal

► **Designação Social:** Petróleos de Portugal – PETROGAL, SA

► **Objecto:** a) Refinação de petróleo bruto e seus derivados; b) Transporte, distribuição e comercialização de petróleo bruto e seus derivados e gás natural; c) Pesquisa e exploração de petróleo bruto e gás natural; d) Quaisquer outras actividades industriais, comerciais, de investigação ou prestação de serviços conexos com as referidas nas alíneas anteriores.

Data de Constituição: 26 de Março de 1976

Sede social: Rua Tomás da Fonseca - Torre C - 1600-209 Lisboa

Telefone: 21 724 25 00 - Fax: 21 724 07 15

Capital social: 516.750.000 Euros

NIPC/MCRC de Lisboa: 500 697 370

► **Accionista e Participação no Capital:** Galp Energia, SGPS, SA - 100%

**Mandato em curso: 2008-2010**

**Comissão Executiva**

Presidente: Eng. Manuel Ferreira de Oliveira

### 2.3.1 Breve Historial recente da Petrogal

A Petróleos de Portugal, EP - Petrogal foi criada em 1976, na sequência da nacionalização, ocorrida em 1975 e subsequente fusão de quatro companhias petrolíferas: Sonap, Sacor, Cidla e Petrosul, no entanto, assinalam-se aqui outros marcos importantes na vida desta empresa.

- 1971: Decreto-lei n.º 497/71, instalação da refinaria na zona Sul do país, em Sines;
- 1972 - Constituição da Petrosul. Empresa de capital misto (grupo Sonap e grupo Mello), tinha por missão desenvolver a actividade refinadora. Neste sentido foi-lhe adjudicada a terceira e maior refinaria a construir em Portugal: a Refinaria do Complexo Industrial de Sines;
- 1973 - 24 de Setembro - Início da instalação dos equipamentos da futura Refinaria;
- 1975 - 15 De Abril – Nacionalização das Companhias Portuguesas do Sector dos Petróleos: SONAP, SACOR, CIDLA e PETROSUL (Decreto-Lei N.º 205/75);
- 1975 - 26 de Abril - Decreto-lei n.º 205 A/75, para a criação da Petrogal;
- 1976 - 1 de Abril - Fusão das quatro Companhias do Sector dos Petróleos nacionalizadas no ano anterior, originando uma nova empresa: PETROGAL - Petróleos de Portugal (Decreto - Lei N.º 217 A/76);
- 1978 - Conclusão da construção da **Refinaria de Sines** e início de laboração;
- 1979 - 1 de Janeiro - Início da operação normal da Refinaria (tipo *Hidroskimming*);



- 1989 - 19 de Maio - por decisão governamental, a Petrogal converte-se em sociedade anónima, mantendo-se o Estado Português como detentor da totalidade do capital;
- 1994 - Início da laboração das unidades de conversão (Complexos de *Cracking* e de Gasolinas), tendo a Refinaria de Sines passado de uma configuração simples para uma complexa (*Cracking*);
- 1996 - Construção no complexo de Sines da unidade de Dessulfuração de Gasóleo;
- 1998 - Início do estudo para o projecto de redução do *fuel* óleo de 20 para 10%, a fim de tornar os produtos mais “verdes”, 2ª reconfiguração;
- 2001 - "*Revamping*" às Unidades de Dessulfuração de Gasóleo (HG e HD);
- 2002 - Arranque da Unidade de Dessulfuração de Gasolina de *Cracking* (HT);
- 2003 - Arranque da caldeira N.º 4 e conclusão da construção da Unidade de Produção de Hidrogénio (HI);
- 2004 - Arranque da unidade *Steam Reforming* (HI/SMR).

## 2.4 A Refinaria de Sines

Em Portugal, operaram-se durante as décadas de 70 e 80, grandes mudanças nos tecidos político, económico e social, assistindo-se, no centro específico da Indústria petrolífera ao arranque de grandes empreendimentos dos quais se salientou a Refinaria de Sines [4].



**Figura 1** – Fase inicial da construção da Refinaria de Sines



A construção desta Refinaria integrava-se numa estratégia de exportação para o mercado dos EUA - dada a posição geográfica privilegiada do nosso país relativamente àquele mercado - numa conjuntura internacional de expansão do consumo desta fonte energética.

A própria localização da nova unidade de refinação está integrada numa perspectiva fundamentalmente virada para a exportação.

Conforme referido anteriormente a Refinaria de Sines da Petrogal, é uma instalação industrial de processamento de petróleo bruto, com uma capacidade instalada de 10,8 milhões de toneladas/ano.

Produz uma gama diversificada de produtos comerciais refinados, nomeadamente propano, butano, propileno, gasolinas sem chumbo, nafta química (matéria-prima para a indústria petroquímica de base), *jets* (combustíveis de aviação), petróleos, gasóleos, fuelóleo, betume, enxofre.

A Refinaria de Sines, da Petrogal, está situada a 2,5 km para Leste da cidade costeira de Sines, na região da Serra de Grândola.

O acesso principal é rodoviário, através da IP-8 Grândola - Sines, sendo o troço junto à Refinaria na forma de via rápida.

O nó rodoviário que permite o acesso à Refinaria permite igualmente o acesso às empresas petroquímicas Carbogal e *Repsol*. Após as crises do petróleo, a Refinaria de Sines acomodou a sua produção às necessidades do mercado doméstico, actualizando o nível tecnológico do seu aparelho refinador de forma a torná-lo competitivo em cenário de crise.



**Figura 2** – Vista geral da Refinaria de Sines



A Refinaria é igualmente servida por um ramal ferroviário que se bifurca, tendo o seu terminal dentro daquela, nas suas zonas Norte e Leste.

### **2.4.1 Descrição Geral das Áreas mais importantes da Refinaria de Sines**

A Refinaria é uma instalação industrial tecnologicamente complexa, onde se fabricam produtos combustíveis e matérias-primas para outras indústrias.

O processo de refinação consiste na separação do petróleo bruto em diversos componentes por destilação fraccionada.

O petróleo bruto aquecido a 360/380 °C entra numa coluna de destilação onde se processa a separação das diversas fracções, aproveitando a diferença das respectivas volatilidades. A fracção mais leve sai pelo topo, as intermédias lateralmente e a mais pesada pelo fundo. Posteriormente, as diferentes fracções são tratadas para serem retirados os contaminantes que prejudicam as suas aplicações correntes ou libertem substâncias poluentes nas emissões gasosas associadas. Esta purificação compreende a eliminação de enxofre e de alguns hidrocarbonetos perigosos. Visando maximizar o aproveitamento do petróleo bruto submetem-se os hidrocarbonetos pesados a uma conversão catalítica orientada para a obtenção de gasolina e outros produtos leves.

A outra forma de valorização do petróleo bruto consiste na obtenção de óleos base, que dão origem aos lubrificantes auto e industriais, após aditivização apropriada. Das fracções mais leves, algumas constituem-se como matéria-prima da petroquímica de olefinas; outras, após submetidas a processos de separação especiais, dão origem a produtos de base da petroquímica de aromáticos.

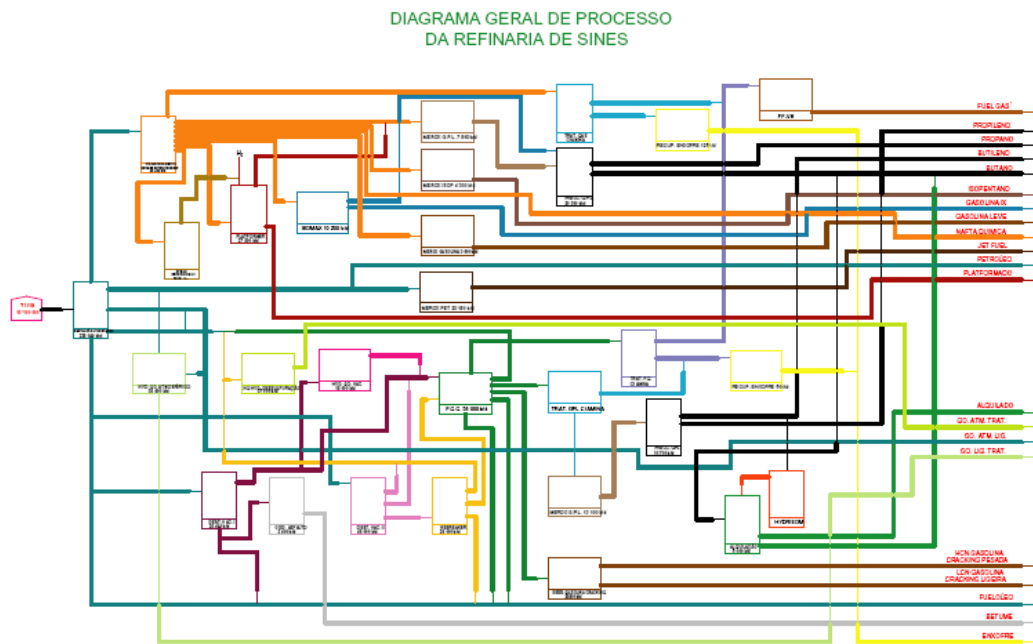
Utilizando os produtos das refinarias e das petroquímicas existe um sem número de fábricas que produzem quase tudo o que a vida moderna necessita e que provem do petróleo.

A Refinaria de Sines é, genericamente, constituída por:

- Unidades Processuais (Fabricação I e Fabricação II)
- Utilidades
- Armazenagem e Movimentação de Produtos
- Tratamento de Efluentes
- Zona Administrativa e Manutenção

### **Fabricação I e II**

De seguida apresenta-se o diagrama geral de processo da Refinaria de Sines.



Fluxograma 1 – Diagrama geral de Processo

Para se ter uma ideia de como se processa a destilação do Petróleo bruto nos seus diversos componentes e quais as unidades responsáveis pelo seu tratamento, far-se-á uma breve descrição de cada uma.

### 2.5.2 Fabricação I



Figura 3 – Vista da conduta de gases das unidades da Fabricação I para chaminé



**Unidade de Destilação Atmosférica** (36000 m<sup>3</sup>/dia): Destina-se a separar o crude nos seguintes produtos: gases, naftas, petróleo SR, gasóleo ligeiro SR, gasóleo pesado SR e resíduo atmosférico, os quais servirão de matéria-prima para as restantes unidades.

**Fraccionamento:** Aqui, faz-se o fraccionamento dos gases e das naftas que se obtêm no topo da coluna de destilação atmosférica, em vários componentes, os quais, após adequado tratamento, são misturados de modo a produzir os produtos finais que se vendem no mercado.

**Destilação de Vácuo I** (4000 m<sup>3</sup>/dia): Destina-se a produzir um componente de *fuel* óleo (gasóleo de vácuo), o “*Slop Wax*” e resíduo de vácuo. Da mistura dos dois últimos componentes obtém-se o “*Pitch*” (combustível utilizado na Refinaria). O resíduo de vácuo irá ser, também, utilizado como carga à unidade de *Visbreaker* da Fabricação II.

**Merox de Gasolina Ligeira** (600 m<sup>3</sup>/dia): Faz-se o “adoçamento” dos *mercaptans* da gasolina ligeira, de modo a que esta adquira as características exigidas como componente de produtos acabados.

**Merox de GPL** (1200 m<sup>3</sup>/dia): Aqui, faz-se a extracção dos *mercaptans* do GPL, para que o propano e o butano possuam as características exigidas no mercado.

**Merox de Petróleo** (2500 m<sup>3</sup>/dia): Nesta unidade, o petróleo adquire as características próprias do combustível de aviação comercial a jacto (*Jet A1* e *Jet B*).

**Merox de Isopentano** (600 m<sup>3</sup>/dia): Tem como objectivo dar ao isopentano, as características necessárias para a sua utilização como componente parafínico de gasolinas de elevado índice de octano.

**Hydrobon de Nafta** (4400 m<sup>3</sup>/dia): Faz a dessulfuração da nafta pesada de acordo com as condições exigidas.

**Reformação Catalítica “Platforming”** (4400 m<sup>3</sup>/dia): A carga para esta unidade é a nafta dessulfurada proveniente da secção do *Hydrobon* de Nafta, a qual sofrerá um determinado conjunto de reacções químicas na presença de um catalisador, que a convertem numa gasolina de elevado índice de octano, componente de gasolinas.

**Dessulfuração de Gasóleo Atmosférico** (5560 m<sup>3</sup>/dia): Esta unidade destina-se a remover os radicais sulfurados do gasóleo, até uma concentração de <10 ppm de enxofre.

**Dessulfuração de Gasóleo** (5400 m<sup>3</sup>/dia): Idêntica à anterior, produz-se um gasóleo com uma concentração inferior a 10 ppm de enxofre.

**Dessulfuração de Gasóleo de Vácuo** (2400 m<sup>3</sup>/dia): Nesta unidade faz-se a dessulfuração do gasóleo de vácuo, o qual será utilizado como componente de *fuel* óleo, para reduzir o teor de enxofre deste, de modo a que sejam atingidos os limites impostos.

**Isomax de GPL** (1500 m<sup>3</sup>/dia): Esta unidade tem como objectivo converter a nafta média em propano e butano através de reacções de “*cracking*” em atmosfera de hidrogénio e na presença de um catalisador.

**Fraccionamento de GPL** (3200 m<sup>3</sup>/dia): Nesta unidade faz-se a separação do GPL produzido na Destilação Atmosférica, *Platforming*, *Isomax*, em propano e butano, para que estes tenham



as características exigidas pelo mercado.

**Oxidação de Asfaltos** (380 m<sup>3</sup>/dia): Oxida-se o resíduo da Unidade de Destilação de Vácuo, para obter betume de características diferentes para fins específicos.

**Tratamento de Gases com Amina – AA** (235 t/dia): Nesta unidade, faz-se a extracção do sulfídrico contido no gás de reciclagem do *Isomax* de GPL, nos gases propanizados e ainda do *fuel* gás.

**Tratamento de Gases com Amina – AH** (271 t/dia): Esta unidade destina-se a tratar os gases ricos em H<sub>2</sub>S e as águas com H<sub>2</sub>S (ditas águas ácidas) provenientes da nova unidade de dessulfuração de gasóleo, HG.

**Recuperação de Enxofre A e B** (120 t/dia): Esta unidade tem por finalidade extrair o enxofre elementar do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) presente nos gases provenientes da unidade de tratamento dos gases por amina.

**Produção, Recuperação e Concentração de Hidrogénio** (131,5 t/dia): Nesta unidade, leva-se a cabo a separação do hidrogénio das correntes proveniente de outras unidades, para além da produção de hidrogénio, a partir de nafta ligeira, num “*Steam Reformer*”, para sua posterior utilização, principalmente nas Unidades de Hidrodessulfuração.

**Produção de Azoto:** Nesta unidade produzia-se azoto por destilação do ar, a temperaturas que rondam os 150 °C negativos. A unidade pode produzir 290 Nm<sup>3</sup>/h de azoto puro. A pureza deste azoto é superior a 99.9% com menos de 5 ppm volume de oxigénio. Actualmente a unidade encontra-se fora de serviço, tendo sido substituída por uma com tecnologia recente e pertencente à Linde – empresa líder no mercado nacional.

**Flare I:** Este sistema serve de protecção às unidades contra excessos de pressão verificados nos equipamentos e tubagens. Existem válvulas de segurança colocadas nos equipamentos de modo a que quando a pressão no seu interior ultrapasse determinado valor, aquelas válvulas descarreguem os gases para o circuito da *Flare*, sendo depois queimados no facho.

### 2.5.3 Fabricação II



**Figura 4** – Vista geral da unidade de Alquilação



As principais unidades constituintes da fabricação II são as seguintes:

**Alquilação** (372 Kt/ano): Destina-se a produzir alquilado, sendo este um componente de gasolinas. O processo escolhido para esta unidade tem como catalisador o ácido fluorídrico.

**FCC (*Fluid Catalytic Cracking*)**: Promove a conversão de gasóleos de vácuo em produtos mais valiosos, principalmente em componentes de gasolina e GPL. A sua capacidade nominal de tratamento é de 5568 m<sup>3</sup>/dia de gasóleo de vácuo. Os produtos que se obtêm nesta unidade são: GPL, gasolina de *cracking*, *swing cut*, LCO e *Slurry*.

**Recuperação de Energia**: A potência produzida é, aproximadamente, de 10 MW, obtidos a partir do aproveitamento da energia dos gases de queima, proveniente da Secção de Regeneração do catalisador do FCC.

**Tratamento de Gases com Amina – AB** (1482 t/dia): Destina-se a eliminar o gás sulfídrico existente nas correntes de *fuel*-gás e GPL provenientes da unidade de FCC.

**Recuperação de Enxofre – SB** (80 t/dia de H<sub>2</sub>S): Esta unidade tem por finalidade converter em enxofre elementar o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) presente nos gases provenientes da Unidade de Tratamento de Gases com Amina.

**Merox de GPL – MB** (1870 m<sup>3</sup>/dia): Aqui, faz-se a extracção dos *mercaptans* do GPL, de modo a que o propano e o butano possuam as características exigidas no mercado.

**Merox de Gasolina Ligeira – MA** (600 m<sup>3</sup>/dia): Faz-se o adoçamento dos *mercaptans* da gasolina ligeira, de modo a que esta adquira as características exigidas como componente de produtos acabados.

**Dessulfuração de Gasolina de *Cracking*** (131 t/dia): Destina-se a produzir gasolina dessulfurada (até 70 ppm), a qual é alimentada a partir da Unidade de FCC.

**Destilação de Vácuo II** (7155 m<sup>3</sup>/dia): Destina-se, essencialmente, a produzir gasóleo de vácuo, o qual será utilizado como carga à Unidade de FCC. Produz ainda resíduo de vácuo para alimentação do *Visbreaker* e destilado de vácuo que, após tratamento na Unidade de HG é enviado para a Armazenagem como gasóleo.

***Visbreaker*** (4134 m<sup>3</sup>/dia): Destina-se, essencialmente, a reduzir a viscosidade do resíduo de vácuo.

**Concentração de Gases**: Projectada para receber os efluentes leves da coluna de fraccionamento do FCC e o *off* gás da unidade de *Visbreaker*, e transformá-los nos seguintes produtos: *fuel* gás (essencialmente C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>), C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e gasolina.

***Flare* II**: Este sistema serve de protecção a todas as unidades contra excessos de pressão verificados nos equipamentos e tubagens que constituem essas unidades, para tal existem válvulas de segurança colocadas nos diversos equipamentos e tubagens de modo a que quando a pressão no seu interior ultrapasse determinado valor, aquelas válvulas descarreguem os gases para o circuito da *flare*, sendo depois queimados no facho.



## 2.5.4 Utilidades



**Figura 5** – Edifício central das Utilidades

O funcionamento das unidades de processamento da Refinaria de Sines atrás indicadas, depende da produção de vapor, distribuição de combustível (*fuel* óleo), energia eléctrica, água de refrigeração, ar comprimido, água desmineralizada e água bruta, que usualmente se designam por utilidades.

**Produção de Vapor:** Existem quatro caldeiras, com uma capacidade unitária de 150 t/h de vapor a 82 bar e 520 °C, para fornecimento à central eléctrica e, posteriormente, aos diferentes serviços que utilizam vapor. A água de alimentação das caldeiras é constituída por água bruta, tratada por permuta iónica (tratamento químico) e ainda por todos os condensados em boas condições oriundos do vapor utilizado quer na central termoeléctrica, quer na área processual e, por água desmineralizada (como água de compensação).

**Distribuição de Combustível (*Fuel* óleo):** A armazenagem de *fuel* óleo compreende 3 tanques de 1000 m<sup>3</sup> de capacidade cada. A rede de distribuição pode fornecer aos diversos consumidores tanto *fuel* pesado como ligeiro. A estação de bombagem compreende três bombas iguais, em que o *fuel* bombado circula por diversos consumidores.

**Central Termoeléctrica:** A Refinaria de Sines é auto-suficiente em termos de energia eléctrica. Quatro turbo geradores, com capacidade de 20 Mva cada, são alimentados por vapor sobreaquecido a 82 bar e 520 °C, produzido nos geradores da central termoeléctrica. A partir dos turbo geradores e/ou das válvulas de laminagem é extraído vapor, de diferentes pressões para alimentar as unidades processuais (42, 25 e 5 bar).

**Distribuição de Energia Eléctrica:** Três turbo geradores fornecem energia eléctrica à Refinaria (10 KV), vendendo-se o excedente à REN (60 KV). Em caso de falha ou de avaria dos turbo geradores, a Refinaria pode ser abastecida pela rede eléctrica geral.

Na Refinaria existem 16 postos de transformação eléctricos, que transformam a média tensão (10 KV), enviando-a aos pontos de consumo para média (3 KV) e baixa tensão (380 V).



Existe um Gerador *Diesel* de energia eléctrica, de socorro às baterias. No caso de ocorrer uma falha de electricidade, este gerador, fornece energia para carregar as baterias e alimentar os quadros eléctricos de emergência (UPSs das Salas de Controlo das Turbinas, Sala de Controlo de Tratamento de Água Desmineralizada, Iluminação e Sistema de Serviços de Incêndios).

**Ar Comprimido:** O ar para os instrumentos e para os processos, é fornecido por dois sistemas, capazes de se ligarem entre si.

**Refrigeração:** A refrigeração da Refinaria é obtida por aeroarrefecedores e água de arrefecimento. O arrefecimento da água é conseguido pela circulação da água através de 3 torres de arrefecimento de tiragem induzida, em que a água é arrefecida de 280 °C até 40 °C, por evaporação. Esta água é recebida em bacias de betão e bombeada de volta para os utilizadores.

**Água Bruta e Desmineralizada:** A água bruta que a Refinaria necessita para abastecer as caldeiras (antes de receber tratamento), de compensação à bacia da torre de refrigeração e para o depósito de água de incêndio, é armazenada em dois tanques. Esta água provém, na sua maioria, de poços subterrâneos.

## 2.5.5 Armazenagem e Movimentação de Produtos



**Figura 6** – Vistas parciais da Armazenagem

O fornecimento contínuo de matérias-primas, produtos intermédios e o escoamento dos produtos acabados ou componentes, é fundamental para a continuidade das operações da Refinaria. Para assegurar o funcionamento normal e regular das unidades e o abastecimento do mercado, existem tanques de armazenagem para matérias-primas, produtos intermédios e produtos acabados.

Os vários tanques de armazenagem encontram-se agrupados em bacias, cuja capacidade de



retenção é suficiente para armazenar o material do tanque de maior capacidade no caso de ruptura do mesmo, podendo o produto resultante desse derrame ser drenado para o sistema de esgotos de águas oleosas.

Os tanques de petróleo bruto (crude) e de produtos leves (gasolinas acabadas e componentes) têm tecto flutuante, a fim de minimizar a emissão de vapores de hidrocarbonetos para a atmosfera. Pela mesma razão e por razões de estabilidade, os tanques de tecto fixo de nafta possuem uma atmosfera de azoto.

O propano e o butano são armazenados em esferas, sob pressão e em tanques de gases refrigerados (-40 °C / -50 °C para o propano e -5 °C para o butano).

As cargas e descargas são efectuadas através de navios tanque, vagões cisterna, carros tanque, granel e oleoduto para a *Repsol* (petroquímica) e CLC – Aveiras. As cargas e descargas de navios, são efectuadas no terminal petrolífero do Porto de Sines.

O petróleo bruto recebido é enviado para o parque de armazenagem da Refinaria. Os diferentes produtos aqui fabricados, são enviados para clientes e para a Refinaria do Porto.

**Pastilhação de Enxofre** (240 t/dia): o enxofre líquido é solidificado com o sistema patenteado e num arrefecedor com tela de aço com um agente desmoldante. Posteriormente as pastilhas de enxofre são ensacadas em *Big-bags*.

### 2.5.6 Tratamento de Efluentes

Os efluentes a tratar na Refinaria de Sines provêm sobretudo das bacias dos tanques de armazenagem, purgas, bombas, tanques e linhas, *reliefs* (válvulas de segurança para protecção de linhas, colunas e outros equipamentos) das linhas (excepto a área do crude, *fuel* e resíduos, gasóleos, petróleos e *jets* e gasolinas acabadas, em que o produto do disparo das *reliefs* é recolhido nos tanques), processos, utilidades, estradas, esteiras de tubagens, sanitários e laboratório.

As Redes de Tratamento de efluentes existentes podem dividir-se em 5 sistemas de drenagem, consoante o tipo de efluente que os atravessam:

- Sistema de drenos de águas oleosas.
- Sistema de dreno de águas pluviais.
- Sistema de dreno sanitário, com ou sem detergente.
- Sistema de dreno de águas químicas.
- Sistema de drenos de águas acidentalmente contaminadas.

As águas pluviais são descarregadas para a Ribeira de Moinhos. Os outros sistemas são enviados à E.T.A.R. (Estação de Tratamento de Águas Residuais) da Ribeira de Moinhos.



### 2.5.7 Área Administrativa e de Manutenção



**Figura 7** – Vista do interior da oficina de Manutenção

Na zona NE da Refinaria situa-se a área administrativa e de Manutenção, na qual se encontram, como edifícios mais significativos, o Edifício Administrativo, o Refeitório, o Laboratório, a Medicina do Trabalho, a Medicina Curativa, as Oficinas de Manutenção, o Armazém Geral e a Estação de serviço.

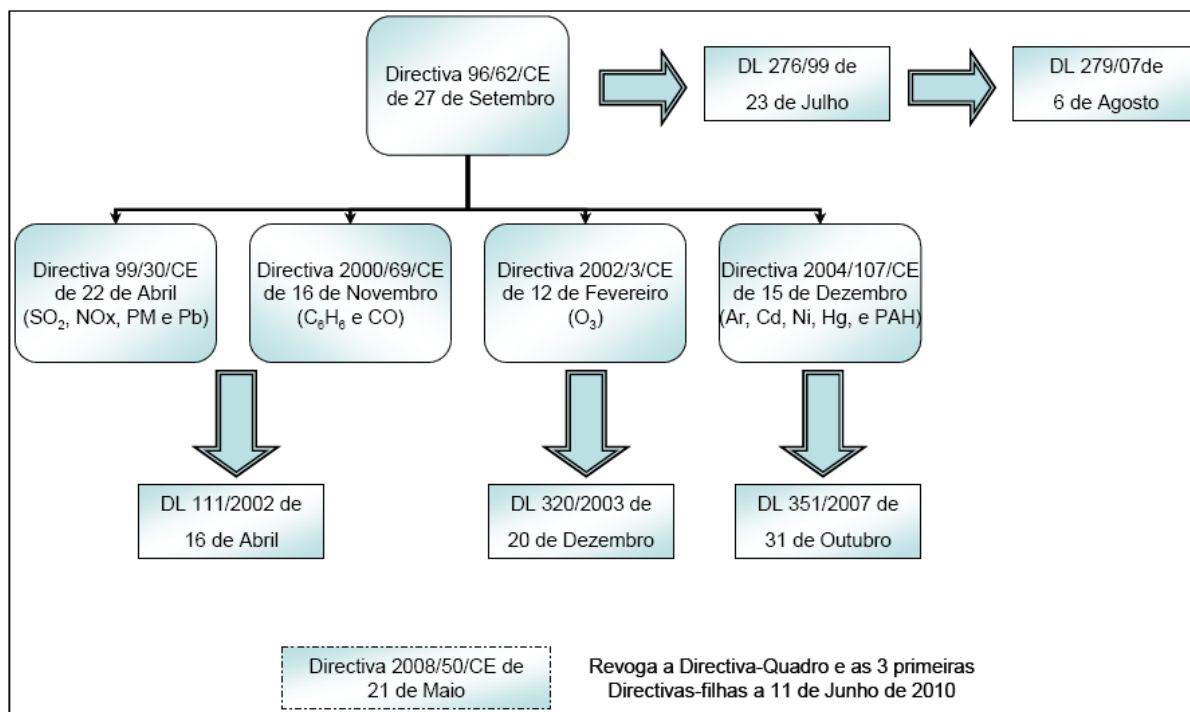


### 3 Enquadramento Legislativo

#### 3.1 Directivas Europeias e Decretos – Leis

A protecção e controlo da qualidade do ar começou por ser legislada pelo Decreto-Lei n.º 352/90 de 9 de Novembro, o qual é regulamentado pela Portaria n.º 286/93 de 12 de Março, onde são fixados os valores limites para a qualidade do ar. Nas tabelas 1, 2, 3 e 4 são apresentados tanto os valores a cumprir, constantes da Portaria n.º 286/93 [5], como os valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), para o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), partículas totais em suspensão (PTS), dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), respectivamente.

A Directiva-Quadro, Directiva n.º96/62/CE, sobre avaliação da qualidade do ar ambiente, foi transposta para direito interno nacional através do Decreto-Lei nº 276/99. Este decreto revogou os artigos 3º, 6º, 26º, 27º e 29º do Decreto-Lei n.º 352/90, quase dez anos depois da sua publicação. Mais recentemente, em 16 de Abril de 2002, foi publicado o Decreto-Lei nº111/2002 [6] (transpõe as Directivas – Filhas: Directiva n.º 99/30/CE, Directiva nº 2000/69/CE e Directiva 2002/3/CE), onde constam os valores limite e limiares de alerta a cumprir para algumas emissões, nomeadamente, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, Pb e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Os respectivos valores e a data a partir da qual entram em vigor são apresentados nas tabelas 5, 6, 7 e 8 [7].



**Figura 8** - Directivas Comunitárias e legislação nacional correspondente no âmbito da qualidade do ar



**Tabela 1** – Valores normativos de qualidade do ar para o dióxido de enxofre ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) – Portaria nº286/93

Legislação		Média Anual	P50	P98	Média 24h	Média 1h
Nacional	Valor limite		100 80 ( $>150$ )* 120 ( $\leq 150$ )*	250 250 ( $>350$ )* 350 ( $\leq 350$ )*		
	Valor guia	40 a 60			100 a 150	
OMS	Valor recomendado para a saúde					350
	Valor recomendado para a vegetação	30			100	

**Tabela 2** – Valores normativos de qualidade do ar para as partículas totais em suspensão ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) – Portaria nº286/93

Legislação		Média Anual	P95	Média 24h
Nacional	Valor limite	150	300	
OMS	Valor recomendado para a saúde			120

**Tabela 3** – Valores normativos de qualidade do ar para o dióxido de azoto ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) – Portaria nº286/93

Legislação		Média Anual	P50	P98	Média 24h	Média 1h
Nacional	Valor limite			200		
	Valor guia		50	135		
OMS	Valor recomendado para a saúde				150	400
	Valor recomendado para a vegetação	30				



**Tabela 4** – Valores normativos de qualidade do ar para o monóxido de carbono ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) – Portaria nº286/93

Legislação		Média 24 h	Média 1 h	Média 8h	Média 15 mn	Média 30 mn
Nacional	Valor limite		40 000	10 000		
	Valor guia	1000				
OMS	Valor recomendado para a saúde	700	30 000	10 000	100 000	60 000

**Tabela 5** – Valores normativos de qualidade do ar para o dióxido de enxofre – Decreto – lei nº111/2002

Os valores limite serão expressos em microgramas por metro cúbico, normalizados à temperatura de 293 K e à pressão de 101,3 kPa.

Parâmetro	Período considerado	Valor limite	Margem de tolerância	Data de cumprimento
Valor limite horário para protecção da saúde humana	Uma hora	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil)	90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à data de entrada em vigor do presente decreto-lei, devendo sofrer uma redução, a partir de 1 de Janeiro de 2003 e depois, de 12 em 12 meses, numa percentagem anual idêntica, até atingir 0% em 1 de Janeiro de 2005.	1 de Janeiro de 2005
Valor limite diário para protecção da saúde humana	Vinte e quatro horas	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valor não exceder mais de três vezes em cada ano civil)	Não se aplica	1 de Janeiro de 2005
Valor limite para protecção dos ecossistemas	Ano civil e período de Inverno (1 de Outubro a 31 de Março).	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Não se aplica	Data de entrada em vigor do presente diploma.



**Tabela 6 – Valores normativos de qualidade do ar para o dióxido de azoto – Decreto – lei nº111/2002**

<b>1ª fase</b>	<b>Período considerado</b>	<b>Valor limite</b>	<b>Margem de tolerância</b>	<b>Data de cumprimento</b>
Valor limite diário para protecção da saúde humana	Vinte e quatro horas	50 µg/m <sup>3</sup> (valor a não exceder mais de 35 vezes em cada ano civil)	15 µg/m <sup>3</sup> à data de entrada em vigor do presente decreto-lei, devendo sofrer uma redução, a partir de 1 de Janeiro de 2003 e depois, de 12 em 12 meses, numa percentagem anual idêntica, até atingir 0% em 1 de Janeiro de 2005.	1 de Janeiro de 2005
Valor limite anual para protecção da saúde humana	Ano civil	40 µg/m <sup>3</sup>	5 µg/m <sup>3</sup> à data de entrada em vigor do presente decreto-lei, devendo sofrer uma redução, a partir de 1 de Janeiro de 2003 e depois, de 12 em 12 meses, numa percentagem anual idêntica, até atingir 0% em 1 de Janeiro de 2005.	1 de Janeiro de 2005
<b>2ª fase<sup>(1)</sup></b> Valor limite diário para protecção da saúde humana	Vinte e quatro horas	50 µg/m <sup>3</sup> (valor a não exceder mais de 7 vezes em cada ano civil)	A calcular em função dos dados, de modo a ser equivalente ao valor limite da 1ª fase	1 de Janeiro de 2010
Valor limite anual para protecção da saúde humana	Ano civil	20 µg/m <sup>3</sup>	50% em 1 de Janeiro de 2005, devendo depois sofrer uma redução de 12 em 12 meses, numa percentagem anual idêntica, até atingir 0% em 1 de Janeiro de 2010.	1 de Janeiro de 2010

(<sup>1</sup>) Valores limites indicativos a rever à luz de novas informações sobre os efeitos na saúde e ao meio ambiente, viabilidade técnica e experiência adquirida com a aplicação dos valores limite para a 1ª fase.



**Tabela 7** – Valores normativos de qualidade do ar para as PM<sub>10</sub> – Decreto – lei nº111/2002

Os valores limite serão expressos em microgramas por metro cúbico, normalizados à temperatura de 293 K e à pressão de 101,3 kPa.

Parâmetro	Período considerado	Valor limite	Margem de tolerância	Data de cumprimento
Valor limite horário para protecção da saúde humana	Uma hora	200 µg/m <sup>3</sup> NO <sub>2</sub> (valor a não exceder mais de 18 vezes em cada ano civil)	80 µg/m <sup>3</sup> à data de entrada em vigor do presente decreto-lei, devendo sofrer uma redução, a partir de 1 de Janeiro de 2003 e depois, de 12 em 12 meses, numa percentagem anual idêntica, até atingir 0% em 1 de Janeiro de 2010.	1 de Janeiro de 2010
Valor limite anual para protecção da saúde humana	Ano civil	40 µg/m <sup>3</sup> NO <sub>2</sub>	80 µg/m <sup>3</sup> à data de entrada em vigor do presente decreto-lei, devendo sofrer uma redução, a partir de 1 de Janeiro de 2003 e depois, de 12 em 12 meses, numa percentagem anual idêntica, até atingir 0% em 1 de Janeiro de 2010.	1 de Janeiro de 2010
Valor limite anual para protecção da vegetação.	Ano civil	30 µg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub>	Não se aplica	Data de entrada em vigor do presente diploma.

**Tabela 8** – Valores normativos de qualidade do ar para o monóxido de carbono – Decreto – lei nº111/2002

O valor limite será expresso em miligramas por metro cúbico, normalizado à temperatura de 293 K e à pressão de 101,3 kPa.

Parâmetro	Período considerado	Valor limite	Data de cumprimento
Valor limite para protecção da saúde humana	Máximo diário das médias de oito horas	10mg/m <sup>3</sup>	Data da entrada em vigor do presente diploma

### 3.1.1 O caso do Ozono

A Directiva 92/72/CEE, transposta para direito interno através da Portaria n.º 623/96, de 31 de Outubro, estabeleceu um limiar de alerta para a população em geral, e um limiar de informação, com um valor mais baixo, destinado aos grupos de população particularmente sensíveis ao ozono. O limiar de alerta à população foi estabelecido para uma concentração média horária de 360 µg/m<sup>3</sup> e o limiar de informação à população para uma concentração média horária de 180 µg/m<sup>3</sup>, entendendo-se por:



• **limiar de informação à população:** a concentração de ozono acima da qual existem efeitos limitados e transitórios para a saúde humana, em caso de exposição de curta duração, para categorias de população particularmente sensíveis;

• **limiar de alerta à população:** a concentração de ozono acima da qual existe um risco para a saúde humana, em caso de exposição de curta duração, para toda a população.

Compete às Direcções Regionais do Ambiente (DRAs) do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território monitorizar a qualidade do ar e informar as autoridades competentes e o público, em geral, acerca da ocorrência das situações de excedência dos limiares citados.

**Tabela 9** – Valores normativos de qualidade do ar para o ozono ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Legislação		Média 24 h	Média 1 h	Média 8 h
Nacional	Limiar protecção saúde	65		110
	Limiar protecção vegetação		200	
	Limiar informação à população		180	
	Limiar alerta população		360	
OMS	Valor recomendado para a saúde	65	150-200	100-120
	Valor recomendado para a vegetação		200	

A gestão pelas emissões dos poluentes está relacionada com o facto da concentração dos poluentes aplicáveis a cada indústria não poder ultrapassar os limites obrigatórios, independentemente dos valores de qualidade do ar, serem ou não atingidos. Esta estratégia baseia-se, essencialmente, na aplicação das melhores técnicas disponíveis e no conceito da Produção Mais Limpa.

O controlo da poluição atmosférica pode ser efectuado a vários níveis:

- Local
- Nacional
- Regional
- Global

### Nível Local

- Caracterização qualitativa e quantitativa das emissões na fonte
- Monitorização e avaliação da qualidade do ar ambiente
- Inventários de fontes e emissões



- Planos de melhoria da qualidade do ar
- Aplicação de legislação (normas de emissão e qualidade do ar, MTDs)
- Inspeção e fiscalização

### **Nível Nacional**

- Inventários de fontes e emissões
- Planos de redução de emissões (fontes móveis e fixas)
- Combustíveis e energias menos poluentes
- Avaliação/rede nacional de qualidade do ar
- Implementação do quadro normativo nacional
- Aplicação de instrumentos de mercado (taxas de emissão, incentivos fiscais, subsídios)
- Tectos Nacionais de Emissões

### **Nível Regional**

- Inventários de emissões
- Directivas comunitárias
- Programas e estratégias de redução (CAFE, Auto-Oil I e II, acidificação, eutrofização e ozono troposférico)
- Convenções e protocolos de redução das emissões a nível da CEE/ONU (Convenção Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância e Protocolos conexos)

### **Nível Global**

- Inventários de emissões
- Identificação de problemas à escala global e definição e implementação de estratégias para a sua solução (Convenção de Viena para limitação da redução da camada de ozono, Protocolo de Montreal, Convenção Quadro sobre as Alterações Climáticas e Protocolo de Quioto).

## **3.1.2 Alterações Climáticas**

O problema das alterações climáticas tem sido abordado, ao nível mundial, com a criação do Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas, em 1988, com a assinatura da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, em 1992, na Cimeira da Terra, no Rio de Janeiro, e, mais recentemente, com o Protocolo de Quioto, em 1997. De facto, actualmente, é por todos reconhecido que as alterações climáticas têm um enorme impacto nos ecossistemas, na qualidade da água, na saúde humana e nas actividades económicas.

A redução dos níveis de emissão de gases com efeito de estufa (GEE) é um objectivo de longo prazo e integra-se, prioritariamente, na estratégia dos países que assinaram o Protocolo de Quioto. Portugal, enquanto país signatário do Protocolo e Estado-Membro da União Europeia



(EU), assume este objectivo como estratégico e uma oportunidade para promover, no actual quadro da economia portuguesa, o desenvolvimento económico e social, a par da promoção da qualidade ambiental para as gerações vindouras.

Em 1998, através da Resolução do Conselho de Ministros n.º72/98, de 29 de Junho, foi criada a Comissão para as Alterações Climáticas, que é coordenada pelo Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e do Ambiente e composta por "representantes dos Ministros dos Negócios Estrangeiros, da Administração Interna, do Equipamento, do Planeamento e da Administração do Território, da Economia, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e da Ciência e da Tecnologia, das Regiões Autónomas e apoiada por técnicos dos departamentos envolvidos". Esta Comissão tem como objectivo principal definir a estratégia nacional em matéria de alterações climáticas, para além de elaborar os relatórios nacionais nesta matéria, acompanhar a realização das medidas, programas e acções que vierem a ser adoptados pelo Governo, dar assessoria técnica e científica, e propor ao Governo as medidas que considere mais adequadas para dar sequência aos compromissos assumidos, nomeadamente no âmbito do Protocolo de Quioto e da União Europeia. Foi também aprovada a Resolução de Conselho de Ministros n.º59/2001, de 30 de Maio, que define as linhas da Estratégia Nacional para as Alterações Climáticas.

O Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC), da iniciativa do Governo Português, visa uma intervenção integrada na economia, com o objectivo de reduzir os níveis de emissão dos GEE e fazer cumprir os compromissos assumidos no âmbito do Protocolo de Quioto e do acordo de partilha de responsabilidades da EU. A par dos objectivos de mitigação, o PNAC procura ainda antecipar os impactes das alterações climáticas e propor as medidas de adaptação que visem reduzir os aspectos negativos desses impactes. Para além destes objectivos, a adopção e implementação do PNAC visa ainda promover:

- a melhoria da qualidade do ambiente;
- a redução da intensidade energética do Produto Interno Bruto (PIB), através da promoção da eficiência energética nos sectores consumidores, da introdução de fontes de energia de menor conteúdo em carbono, nomeadamente fontes renováveis de energia, e na adopção de políticas de transporte sustentáveis;
- o desenvolvimento tecnológico;
- a geração de emprego;
- a concretização de oportunidades de negócio e ganhos de eficiência económica no quadro europeu e internacional do comércio de emissões; e,
- a cooperação com países com os quais mantemos relações preferenciais, designadamente os países de língua oficial portuguesa como os PALOP e o Brasil, no âmbito do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.

A redução dos níveis de emissões de GEE, ao constituir um objectivo de longo prazo, terá que



prosseguir para além do primeiro período de cumprimento, 2008-2012, estabelecido no Protocolo de Quioto.

No PNAC recorreu-se a uma metodologia de cenarização, com base em projecções de desenvolvimento económico, de procura e oferta de energia e tecnologias, constituindo-se dois cenários de referência: o “alto” e o “baixo”. De acordo com estes cenários, as emissões de GEE esperadas para 2010 atingem 88,6 Mt CO<sub>2</sub> eq. (cenários alto) e 84,5 Mt de CO<sub>2</sub> eq. (cenários baixo), o que se traduzirá num acréscimo em relação às emissões de 1999 de, respectivamente, para cada um dos cenários, 47,5% e 40,7%.

### **3.1.3 Protocolo de Quioto**

Este Protocolo é um acordo internacional, adoptado, em 10 de Dezembro de 1997, pelos países participantes na 3<sup>a</sup> Conferência das Partes (COP-3) à CQNUAC, que teve lugar em Quioto (Japão). Assinado por 84 países (mais a EU) e ratificado por 43 (até finais de Outubro de 2001), este Protocolo entrou em vigor, recentemente, quando mais de 55 países procederam à sua ratificação. Pela primeira vez, à escala internacional global, foi fixado um compromisso de redução vinculativo, de pelo menos 5% de emissões de GEE em 2008-2012, face aos valores de 1990. O esforço de redução é, no entanto variável entre os países signatários. Assim, alguns países podem aumentar as suas emissões, como é o caso da Islândia (+10%) e Austrália (+8%), enquanto outros acordaram em reduzi-las, como a União Europeia e seus Estados Membros e Suíça (-8%), o Canadá e Japão (-6%). A Rússia, Nova Zelândia e Ucrânia deverão estabilizar as suas emissões ao mesmo nível de 1990. No âmbito do Protocolo, os 6 GEE são considerados conjuntamente e as reduções dos gases, individualmente, são avaliadas em unidades de CO<sub>2</sub> equivalente. O objectivo de cada país deve ser alcançado no período de cumprimento 2008-2012, sendo calculado como uma média desses 5 anos. As reduções de emissões dos 3 GEE mais importantes (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) devem efectuar-se relativamente aos quantitativos de 1990, enquanto em relação aos restantes gases (HFCs, PFCs e SF<sub>6</sub>) a base de referência poderá ser o ano de 1995.

Os países signatários têm flexibilidade na forma como poderão reduzir as suas emissões. Para além do desenvolvimento de PME's nacionais, o Protocolo prevê 3 mecanismos adicionais para atingir o objectivo geral de redução: o Comércio de Emissões, a Implementação Conjunta e o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.

Portugal assinou, formalmente, o Protocolo de Quioto como um país do Anexo I, com uma meta, para o período 2008-2012, de 92% das emissões inventariadas em 1990. Contudo as suas obrigações reais decorrem da posição da União Europeia, enquanto entidade signatária do Protocolo, e da partilha de responsabilidades acordada entre os Estados-Membros. Desse modo, Portugal comprometeu-se em conter o aumento das suas emissões de GEE em 27%, no período 2008-2012, em relação às emissões de 1990 [8].



### **3.2 Licença Ambiental e arquitectura do sistema informático de medição dos poluentes na Refinaria de Sines**

O sistema SIAC – Sistema de Informação Ambiental Centralizada – é responsável por toda a aquisição de dados, o tratamento da informação em tempo real, a elaboração de relatórios de acordo com a legislação em vigor e a arquivagem de dados.

O valor de concentração fornecido pelo analisador é dito valor instantâneo e é extraído com uma base temporal de 5 segundos. O valor por minuto, gerado pela média dos valores instantâneos com base 1 minuto, é logo o resultado da média de 12 valores. Por sua vez, a média horária é construída com base nos dados por minuto, sendo esta alvo de limites legais (VLE – valor limite de emissão).

Os valores instantâneos ou os por minuto, são sempre considerados válidos menos nas situações de mau funcionamento ou de manutenção do analisador.

Para obtenção de um valor médio diário válido não podem ser excluídos mais de 6 valores médios horários num mesmo dia devido a mau funcionamento ou a reparação/manutenção do sistema de medição em contínuo, caso ocorra essa situação, esses valores (instantâneos, minuto, horário e diário) não serão contabilizados para determinação da média mensal. Nas situações em que o número de dias invalidados for superior a 36, no caso da Chaminé Principal e HG-H1, ou 10 para o caso da CE-BF4, a APA (Agência Portuguesa do Ambiente) pode exigir que sejam tomadas as medidas adequadas para melhorar a fiabilidade do sistema em causa (Artigo 20º do D.L. 74/2004).

A Licença Ambiental da Refinaria de Sines define a obrigatoriedade de apresentar anualmente à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) um relatório de desempenho da Refinaria, em termos de Ambiente e Segurança. O sistema SIAC trabalha com base de dados em tempo real e efectua, em automático e em tempo real, as seguintes correcções impostas pela legislação (Licença Ambiental n.º 48/2007):

- ✓ Normaliza todos os valores adquiridos a uma temperatura de 273,15K e a uma pressão de 101,3 kPa, considerando gás seco nos efluentes gasosos;
- ✓ Corrige a concentração de O<sub>2</sub> aos seguintes teores: 3% pela caldeira CE-BF4 e Chaminé Principal e 8% para a fornalha HG-H1;
- ✓ Elimina os valores de paragem, manutenção do analisador e falha de comunicação.

Os valores relativos a paragens/arranques de unidades ou por falha de analisador podem também ser anulados manualmente pela área de Ambiente em caso de o sistema SIAC não os detectar.

Os dados produzidos pelo sistema SIAC são os seguintes:

- ✓ Concentrações poluentes na chaminé pelo analisador (mg/Nm<sup>3</sup>);
- ✓ Emissões de poluentes (mg/Nm<sup>3</sup>);



- ✓ Parâmetros fumos (caudal, temperatura, pressão).

### 3.2.1 Monitorização em contínuo

A amostra de gás é extraída da chaminé por uma sonda e passa através de uma linha de amostragem, constituída por um tubo aquecido, através a qual a amostra chega ao analisador, localizado no interior de um abrigo climatizado, para determinação de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e PTS. O analisador fornece as concentrações dos poluentes em ppm, em  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  (segundo o tipo de analisador instalado), os valores de temperatura, pressão e caudal dos fumos são também obtidos no local de recolha de amostra sendo os mesmos enviados para o referido abrigo. O analisador para medida das PTS é o único que está localizado, directamente, na chaminé, no ponto de amostragem.

Dos analisadores são enviados sinais eléctricos que são depois convertidos em sinais rádio, que por sua vez são captados e novamente convertidos em sinais eléctricos que são então direccionados ao sistema SIAC. A intensidade do sinal está directamente relacionada com a medida do analisador (mA vs concentração). O SIAC realiza, posteriormente, todas as correcções dos dados adquiridos pelo analisador (consoante as unidades da medição), impostas pela legislação.

**Tabela 10** – Valores limites de emissão (LA nº48/2007)

Fonte	$\text{NO}_x^*$	$\text{SO}_2^*$	Partículas (PTS)*
Chaminé Principal	700	3500	150
HG-H1	1500	2700	300
CE-BF4	700	3500	150

(\* $\text{mg}/\text{Nm}^3$  e um teor de  $\text{O}_2$  de 3% para a Chaminé Principal e para a Caldeira 4 (CE BF4) e um teor de  $\text{O}_2$  de 8% para a fornalha HG-H1).

Com a entrada em função da central de cogeração (durante o ano de 2009), sendo alimentada a gás natural, serão monitorizados somente os  $\text{NO}_x$  e o valor limite de emissão dos mesmos  $\text{NO}_x$ , prevê-se que irá baixar até  $75 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  com um teor de  $\text{O}_2$  de referência de 15%. Pela mesma razão, utilização de gás natural como combustível, as emissões de  $\text{SO}_2$  são consideradas não significativas, por ser o gás natural praticamente isento de enxofre e a emissão de partículas é, normalmente, inferior a  $5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ .

Na figura 9 estão representadas as fontes de monitorização das emissões.

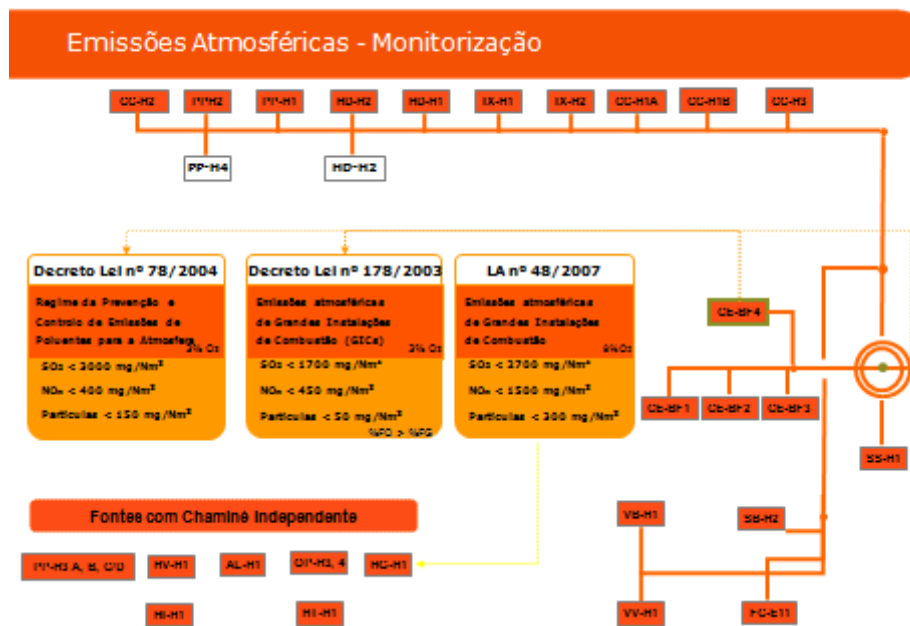


Figura 9 – Fontes de monitorização das emissões

### 3.3 Poluentes Atmosféricos e seus efeitos

Nesta secção apresentam-se algumas características dos principais poluentes atmosféricos, incluindo os gases responsáveis pelo efeito estufa (GEE) [9].

#### 3.3.1 Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)

O dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) é um gás incolor e com um cheiro intenso. Pode ser encontrado, naturalmente, na atmosfera em elevadas concentrações como resultado de actividade vulcânica.

A sua origem antropogénica resulta da queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre, tais como o carvão e os combustíveis derivados do petróleo. A redução do teor de enxofre nesses mesmos combustíveis, verificada nos últimos 10 a 15 anos tem tido como consequência assinalável a redução geral das concentrações à escala global.

Os principais responsáveis são os sectores de produção de energia, outros processos industriais e os veículos a diesel. O sector industrial é o principal responsável pelas emissões de SO<sub>2</sub>, especialmente através da combustão em refinarias e caldeiras, onde são queimados combustíveis com elevados teores de enxofre.

O dióxido de enxofre é um poluente irritante para as mucosas oculares e vias respiratórias, podendo provocar efeitos agudos e crónicos na saúde, especialmente ao nível do aparelho respiratório. Em grupos mais sensíveis, como as crianças, pode estar relacionado com o



surgimento de problemas do foro respiratório, como asma ou tosse convulsa. Trata-se de um gás acidificante, muito solúvel em água, que pode dar origem ao ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), contribuindo portanto para a formação de chuvas ácidas, com as consequências da acidificação das águas e solos, lesões em plantas e degradação de materiais.

### 3.3.2 Óxidos de Azoto ( $NO_x$ )

Os compostos de azoto mais importantes em termos de poluição atmosférica são o monóxido de azoto (NO) e o dióxido de azoto ( $NO_2$ ), genericamente designados por  $NO_x$ . Os óxidos de azoto ( $NO_x$ ) têm origem antropogénica, principalmente ao nível da queima de combustíveis fósseis, e em fontes naturais, tais como as descargas eléctricas na atmosfera (durante as trovoadas) ou transformações microbianas.

Em processos de combustão a elevada temperatura, o azoto reage com o oxigénio produzindo, maioritariamente, monóxido de azoto (NO) que, por sua vez, facilmente se combina com o oxigénio, através de oxidação fotoquímica, formando  $NO_2$ . O  $NO_2$  é, entre os óxidos de azoto, o mais relevante em termos de perigo para a saúde humana. Para as concentrações normalmente presentes na atmosfera, o NO não é considerado um poluente perigoso. Trata-se de um gás incolor, inodoro e pouco tóxico, sendo, no entanto, um importante precursor em processos fotoquímicos.

O  $NO_2$  é um gás tóxico, facilmente detectável pelo odor, muito corrosivo, com forte capacidade oxidante, apresentando uma cor amarela-alaranjada em baixas concentrações e vermelha-acastanhada para concentrações mais elevadas. O gás pode provocar lesões nos brônquios e nos alvéolos pulmonares e aumentar a reactividade a alergénicos de origem natural.

Por outro lado, os  $NO_x$  podem também provocar efeitos nocivos sobre a vegetação quando presentes em concentrações elevadas, tais como danos nos tecidos das folhas e impedimento do crescimento. Verificam-se ainda danos em materiais provocados por concentrações elevadas de  $NO_x$  na atmosfera, sendo os polímeros naturais e sintéticos os mais afectados.

### 3.3.3 Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono é um poluente que é emitido para a atmosfera durante a queima de combustível, sendo o automóvel a fonte mais importante. Na atmosfera, é um composto que apresenta grande estabilidade, com um tempo de residência médio da ordem de 1 a 2 meses, com efeitos nocivos na saúde.

### 3.3.4 Partículas Totais em Suspensão (PTS)

A designação de partículas em suspensão inclui uma série de substâncias cuja velocidade de sedimentação é inferior a 10 m/s que se originam a partir de fontes de emissão natural (tempestades de areia, erupções vulcânicas, fogos florestais...) e por fontes de emissão



antropogénica (queima de combustíveis fósseis, processos industriais e tráfego rodoviário). A toxicidade depende da sua estrutura química e das suas características físicas como o tamanho. Originam lesões crónicas a nível pulmonar como asma, bronquite, enfizema pulmonar e pneumoconioses como antracose, asbestose, siderose e berilioses.

### **3.3.5 PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>**

As PM<sub>10</sub> são partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm, ou seja, as partículas em suspensão susceptíveis de passar através de um filtro selectivo com 50% de eficiência para um diâmetro aerodinâmico de 10 µm, e as PM<sub>2.5</sub> têm um diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2.5 µm.

As partículas são um dos principais poluentes no que diz respeito a efeitos na saúde humana, principalmente as de menor dimensão, uma vez que ao serem inaladas, penetram no sistema respiratório, potenciando o agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares, alterações da resposta do sistema imunitário a materiais estranhos, destruição de tecidos pulmonares, cancro e morte prematura. A bronquite asmática é um exemplo de consequências em termos de saúde, cujo aumento de incidência está relacionado com este poluente. Para além disso, podem também verificar-se consequências negativas ao nível da vegetação, por exemplo, a inibição das trocas gasosas através do bloqueamento de estomas; no património construído, com a deterioração de materiais, e na visibilidade, com a promoção da sua redução.

De uma forma mais detalhada, os efeitos das partículas na saúde humana manifestam-se sobretudo ao nível do aparelho respiratório, dependendo da sua composição química, mas também do local onde estas se depositam. Assim, as partículas de maiores dimensões são normalmente filtradas, ao nível do nariz e das vias respiratórias superiores, podendo estar relacionadas com irritações e hipersecreção das mucosas. Já as partículas de menores dimensões, com um diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm (PM<sub>10</sub>) são normalmente mais nocivas dado que se depositam ao nível das unidades funcionais do aparelho respiratório. As partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>) podem mesmo atingir os alvéolos pulmonares e penetrar no sistema sanguíneo. Com base nestes conhecimentos, nos últimos anos as monitorizações tradicionais de partículas totais em suspensão (PTS) têm vindo a ser substituídas pela monitorização das fracções PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>, havendo a mesma tendência relativamente à legislação aplicável.

Este poluente pode também afectar o clima, na medida em que intervém na formação de nuvens, nevoeiros e precipitação e altera a absorção da radiação solar. Pode ainda potenciar os efeitos causados por outros poluentes.

No que diz respeito à origem das emissões do material particulado, esta pode ser primária (emissão directa das fontes para o ambiente) ou secundária (resultado de processos de



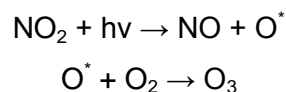
conversão gás - partícula na atmosfera). As principais fontes primárias relacionam-se com o tráfego automóvel, a queima de combustíveis fósseis e as actividades industriais, como as cimenteiras, siderurgias e pedreiras. De destacar também as emissões naturais das poeiras provenientes dos desertos do Norte de África e as resultantes dos incêndios florestais, duas fontes bastante significativas em território continental português.

As partículas que resultam de processos de combustão ou de reacções químicas na atmosfera tendem a apresentar uma dimensão inferior a 2.5 µm, sendo por isso consideradas como a fracção fina das PM<sub>10</sub>. A fracção mais grosseira das PM<sub>10</sub>, em que os diâmetros são maiores que 2.5 µm, está usualmente relacionada com as fontes naturais e as fontes antropogénicas primárias.

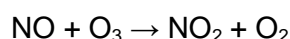
### 3.3.6 Ozono (O<sub>3</sub>)

O ozono (O<sub>3</sub>) é um gás azul claro, apresentando-se com cor azul-escura quando em estado líquido. Este gás está presente, sob a forma gasosa, na troposfera, constituindo uma pequena fracção desta. A maior parte do ozono (cerca de 90% do total existente na atmosfera) encontra-se na estratosfera, a uma altitude entre os 15 e os 50 km acima da superfície da Terra, com uma forte concentração a cerca de 25 km, constituindo a “camada de ozono”. Aqui, este é um constituinte natural, desempenhando um papel primordial para a existência de vida no planeta – filtro para a radiação solar ultra-violeta. O restante distribui-se pela troposfera onde, pelo contrário, os seus efeitos são prejudiciais.

A base para a formação do ozono troposférico é a fotólise do NO<sub>2</sub>. A destruição fotoquímica do NO<sub>2</sub> origina um átomo de oxigénio que posteriormente se combina com a molécula de oxigénio, originando o ozono, tal como se esquematiza de seguida.



Neste processo forma-se também monóxido de azoto (NO), que deste modo aumenta as suas concentrações. O NO pode, por outro lado, reagir com o O<sub>3</sub>, provocando um decréscimo da sua concentração, voltando a formar NO<sub>2</sub>.



Assim, obtém-se um estado de equilíbrio dinâmico na formação e destruição do O<sub>3</sub>. Contudo, na presença de compostos orgânicos voláteis (COV) na atmosfera amplia-se a probabilidade de formação de O<sub>3</sub>, na medida em que os radicais orgânicos reagem com o NO formando NO<sub>2</sub> adicional, que por sua vez, na presença de radiação pode levar à produção de mais O<sub>3</sub>.



Também o metano e o monóxido de carbono são gases preponderantes nos níveis de  $O_3$  registados, uma vez que competem pelo radical hidroxilo ( $HO^*$ ), influenciando posteriormente a quantidade de  $NO_x$  disponível para a formação de  $O_3$ .

Dado que estas reacções de oxidação ocorrem na presença de luz solar, os produtos da oxidação são designados por poluentes fotoquímicos secundários. Estes processos de poluição fotoquímica podem, por outro lado, estar fortemente relacionados com as direcções do vento provenientes das zonas onde existem elevadas concentrações dos denominados precursores, fazendo com que estes e o próprio ozono sejam transportados ao longo de centenas de quilómetros. Deste modo, é comum o registo de concentrações elevadas deste poluente em áreas em que as fontes dos seus precursores são pouco significativas.

Na saúde humana, os efeitos deste poluente, tal como de todos os outros, dependem de vários aspectos, dos quais se destacam as concentrações registadas na atmosfera, a duração da exposição, o volume de ar inalado e o grau de sensibilidade ao poluente, que varia de indivíduo para indivíduo. Desta forma, os grupos mais sensíveis às concentrações elevadas de ozono são as crianças e idosos, os asmáticos/alérgicos e os indivíduos com outros problemas respiratórios. A sua acção pode manifestar-se por irritação nos olhos, nariz e garganta, dores de cabeça, problemas respiratórios, dores no peito ou tosse. Tal como outros oxidantes fortes, o  $O_3$  penetra profundamente nas vias respiratórias, afectando, essencialmente, os brônquios e os alvéolos pulmonares. A actividade física no exterior pode potenciar os seus efeitos nocivos, uma vez que leva ao aumento do volume de ar inalado.

Ao nível da vegetação, o ozono pode também ser responsável por perdas ou danos em diversas espécies naturais, dado que reduz a actividade fotossintética. Desta forma, os efeitos nestes seres vivos são traduzidos em quebras no seu valor económico, bem como na qualidade e biodiversidade existente, podendo provocar a destruição de culturas mais sensíveis. O  $O_3$  está ainda relacionado com a degradação de vários materiais, tais como borrachas, têxteis e pinturas.

### **3.3.7 Compostos Orgânicos Aromáticos – Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX)**

Os BTX são compostos orgânicos mono aromáticos, pertencentes a uma classe mais abrangente denominada como compostos orgânicos voláteis. Normalmente os BTX são emitidos para a atmosfera a partir de centrais petroquímicas e de fontes de combustão, das quais a mais comum provém das emissões dos motores dos automóveis.

Especificamente para o caso do benzeno, este tem assumido grande importância por ter sido classificado como poluente potencialmente cancerígeno.



### 3.3.8 Gases responsáveis pelo efeito de estufa (GEE)

Os GEE, que representam menos de 1% dos gases presentes na atmosfera (que é composta principalmente de azoto e de oxigénio), controlam os fluxos de energia na atmosfera através da absorção da radiação infravermelha. As actividades humanas afectam este equilíbrio através do aumento das emissões de GEE e de interferências na remoção natural de GEE (e.g. através da desflorestação).

Os primeiros gases identificados como responsáveis pelo aumento do efeito de estufa, e que integram o Protocolo de Quioto, são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Actualmente, as actividades de produção e uso de combustíveis fósseis são responsáveis por 3/4 das emissões antropogénicas de  $\text{CO}_2$ , 1/5 para as de  $\text{CH}_4$  e uma quantidade significativa de  $\text{N}_2\text{O}$ . Mais recentemente foram considerados outros GEE (incluídos também no Protocolo de Quioto), os compostos halogenados (os HFC ou hidrofluorcarbonetos, os PFC ou perfluorcarbonetos e o  $\text{SF}_6$  ou hexafluoreto de enxofre), que têm contribuído para o agravamento do problema do aquecimento global.

Os HFC e os PFC foram introduzidos como produtos alternativos às substâncias responsáveis pela destruição da camada de ozono (os CFC), enquanto que o  $\text{SF}_6$ , o gás com maior Potencial de Aquecimento Global (PAG) considerado no Protocolo de Quioto, é muito usado nos sistemas de transmissão e distribuição de electricidade.

O ozono ( $\text{O}_3$ ), presente tanto na estratosfera como na troposfera, é também considerado como um importante gás de efeito estufa. No entanto, o seu contributo para o efeito de estufa é, por enquanto, difícil de estimar dadas as variações da sua distribuição espacial e temporal.



## 4 Actividade durante triénio 2005 – 2007

A produção da Refinaria de Sines tem vindo a evoluir, como se pode observar no gráfico seguinte, adaptando-se às necessidades do mercado nacional e à disponibilidade e qualidade das matérias-primas. É de referir que estes valores não incluem Consumos e Quebras da Refinaria, provocados por paragem das unidades, produtos fora de especificação, descargas de gases para a *flare* motivadas por falta de capacidade de arrefecimento, entre outros.

Os gráficos englobados neste capítulo foram adaptados do *Data Book* de Ambiente e Segurança da Refinaria de Sines de 2007 [10].

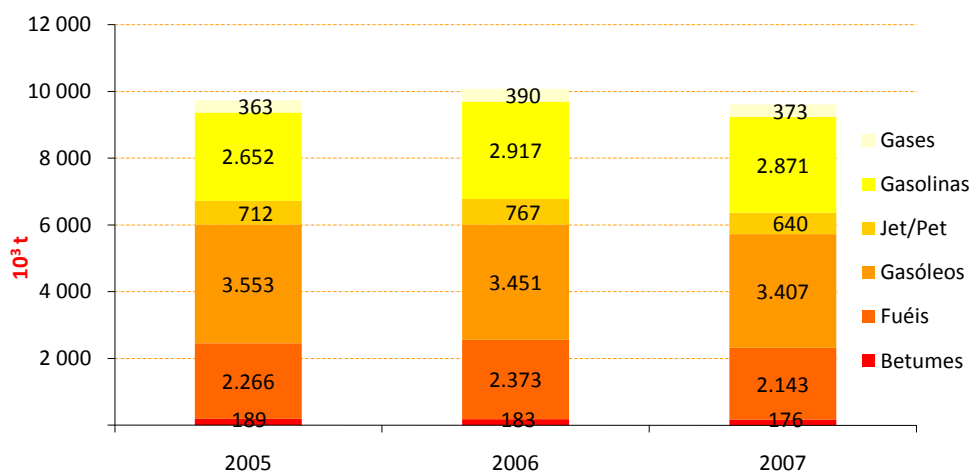


Gráfico 1 – Produção na Refinaria de Sines

### 4.1 Principais custos e investimentos

O gráfico seguinte apresenta as principais despesas operacionais (custos) e investimentos em Ambiente, referentes aos anos de 2005 a 2007.

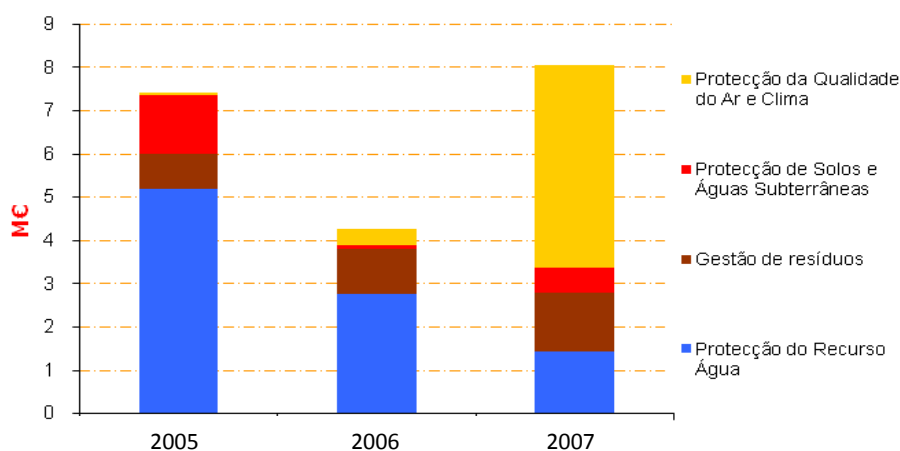
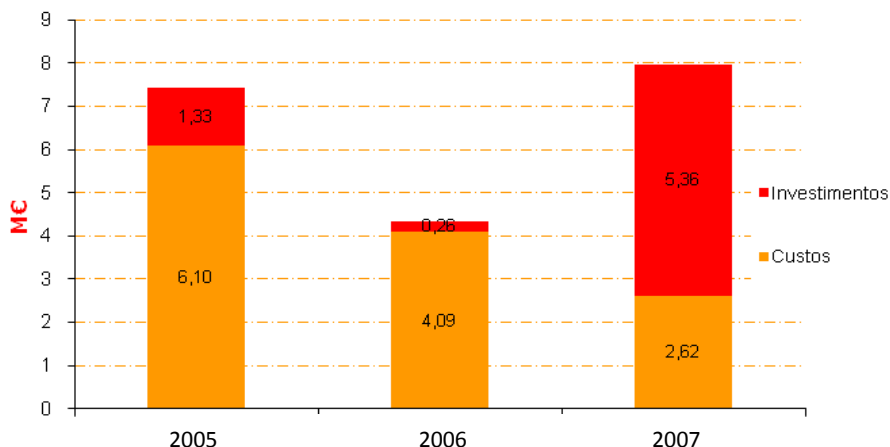


Gráfico 2 – Custos e Investimentos de 2005 a 2007



O grande aumento nos investimentos de protecção à qualidade do ar e clima decorre dos inúmeros projectos em curso. Interessa também identificar, para os totais apresentados, a importância relativa entre os custos e os investimentos em ambiente, que se pode observar no gráfico seguinte.



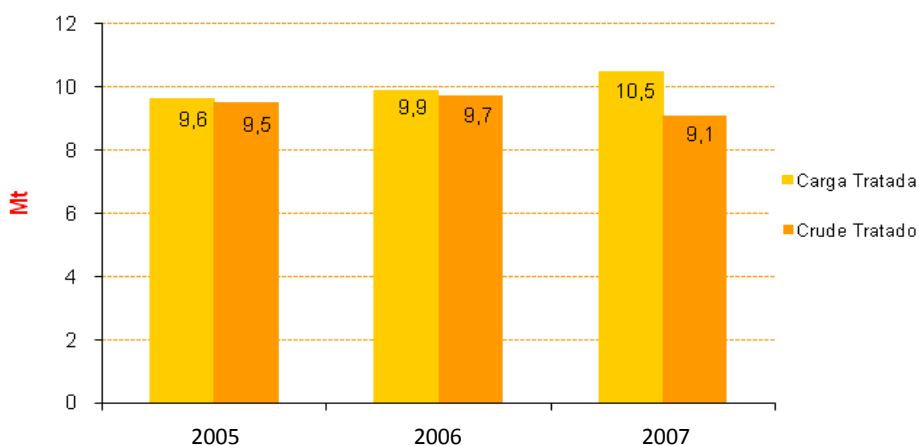
**Gráfico 3 – Relação entre custos e investimentos em ambiente**

O gráfico 3 denota o esforço de renovação da Refinaria no ano de 2007, por via da proporção dos investimentos realizados face aos custos operacionais. Efectivamente, essa distribuição de capitais é muito clara, sendo que o valor de investimentos representa cerca de 67% dos capitais empregues. No que diz respeito à Segurança, os custos operacionais e os investimentos, no ano de 2007 perfizeram um total de 5 M€.

## 4.2 Desempenho em Ambiente e Segurança

### 4.2.1. Nível de actividade

O nível de actividade é uma medida da intensidade produtiva da Refinaria, uma vez que expressa a quantidade de matérias-primas processadas. O gráfico 4 apresenta a evolução da carga tratada e do crude tratado na Refinaria.



**Gráfico 4 – Nível de actividade**



A carga tratada inclui, não só o crude, mas também as restantes matérias-primas e componentes.

#### 4.2.2 Expedição de produtos

As principais vias de expedição de produtos são por: navio, *bunkers*, vagão tanque, *pipeline* e carros tanque.

No que diz respeito à actividade de expedição, considera-se somente as saídas dos produtos da Refinaria de Sines. Começa por se apresentar no gráfico seguinte a relação, para o período em análise, das vias de expedição utilizadas com a quantidade de produto expedido.

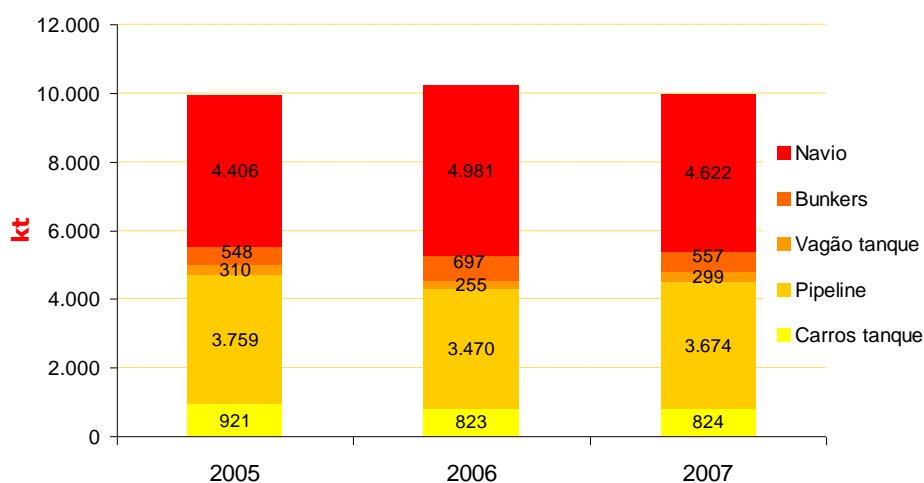


Gráfico 5 – Produtos expedidos por via de expedição

Pelo gráfico anterior pode observar-se a importância dos meios de expedição por navio e por *pipeline*. No entanto, devido à grande capacidade, em termos do seu número de expedições estas não têm a expressão de outras vias, como se comprova pelo gráfico seguinte.

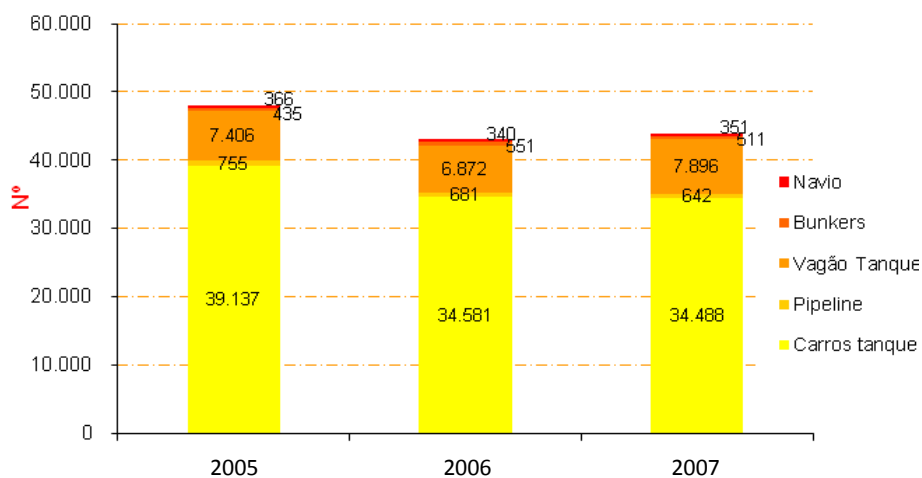


Gráfico 6 – Número de expedições por via de expedição

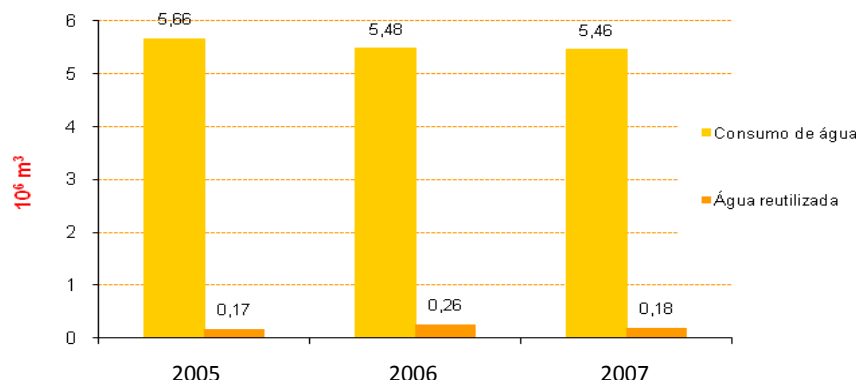


### 4.3. Consumo de recursos

Como principais consumos são de destacar os consumos de água, energia e matérias-primas. De seguida apresentam-se os dados mais relevantes para diversos indicadores relativos a estes descritores ambientais.

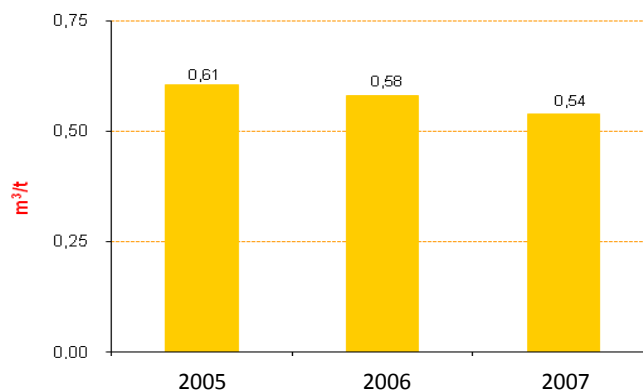
#### 4.3.1. Água

O consumo de água apresentado no gráfico seguinte refere-se à água dos quatro furos de captação da Refinaria de Sines e à água adquirida, não contemplando a água para consumo humano. Pode observar-se, pelo gráfico, a tendência de redução dos consumos de água na Refinaria.



**Gráfico 7** – Consumo de água bruta e água reutilizada

Houve um decréscimo de água reutilizada no ano de 2007 relativamente ao ano anterior, o que se deveu à indisponibilidade da bacia onde é armazenada a água pluvial reutilizada para o sistema de incêndios e rega dos espaços verdes da instalação, por motivos de limpeza e manutenção da mesma. É também relevante analisar os consumos de água por nível de actividade (carga tratada). Note-se que o consumo específico de água tem vindo a decrescer, premiando os esforços desenvolvidos na Refinaria.



**Gráfico 8** – Água consumida por nível de actividade



Os consumos de água por carga processada da Refinaria de Sines encontram-se dentro dos valores *standard*. Os guias de referência das refinarias em Espanha indicam um consumo de água bruta nas refinarias espanholas situado no intervalo de 0,3 a 1,5 m<sup>3</sup>/t, enquanto que o “*Best Available Techniques Reference Document*” relativo à Refinação, as *BREFs* da Refinação, apresentam um intervalo mais alargado, entre os 0,1 e os 4,5 m<sup>3</sup>/t.

### 4.3.2. Energia

A Refinaria de Sines, no período de 2005 a 2007, consumiu Fuel Gás (FG), Resíduo Processual Combustível (RPC) e Gás Natural (GN), como combustíveis mais significativos. Os seguintes gráficos apresentam a evolução dos valores de consumo destes combustíveis, por actividade – Grandes Instalações de Combustão (GICs), e Processo. O termo GICs refere-se a instalações de combustão destinadas à produção de energia, com potência térmica superior a 50 MWt e, sob a designação de Processo, incluem-se os consumos em outros equipamentos de combustão, associados ao processo produtivo.

O gráfico seguinte ilustra a evolução dos consumos de RPC no período 2005-2007.

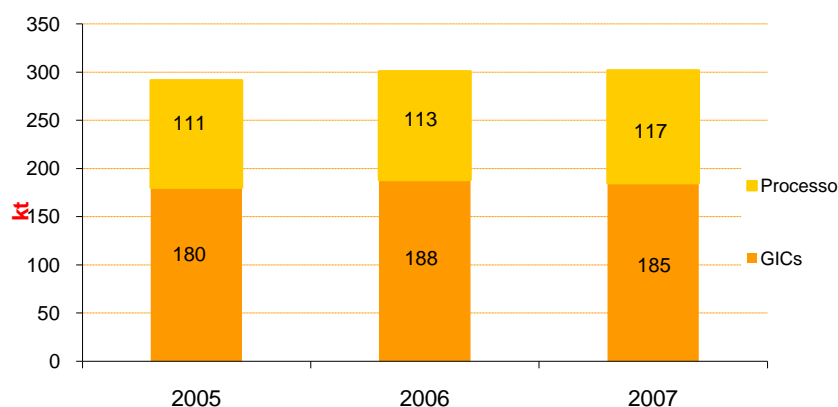


Gráfico 9 – Consumo de RPC

O consumo do *Fuel Gás*, por sua vez, pode ser observado no gráfico abaixo.

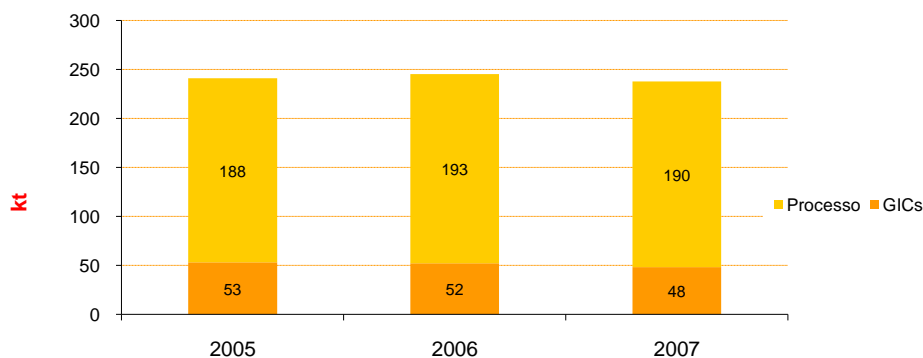
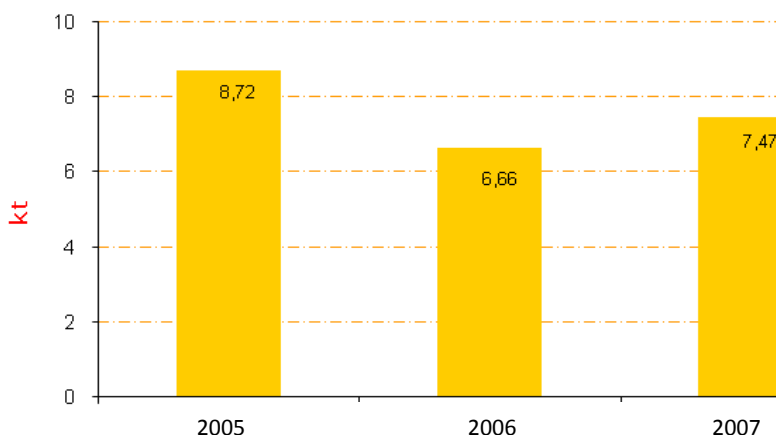


Gráfico 10 – Consumo de *Fuel Gás*

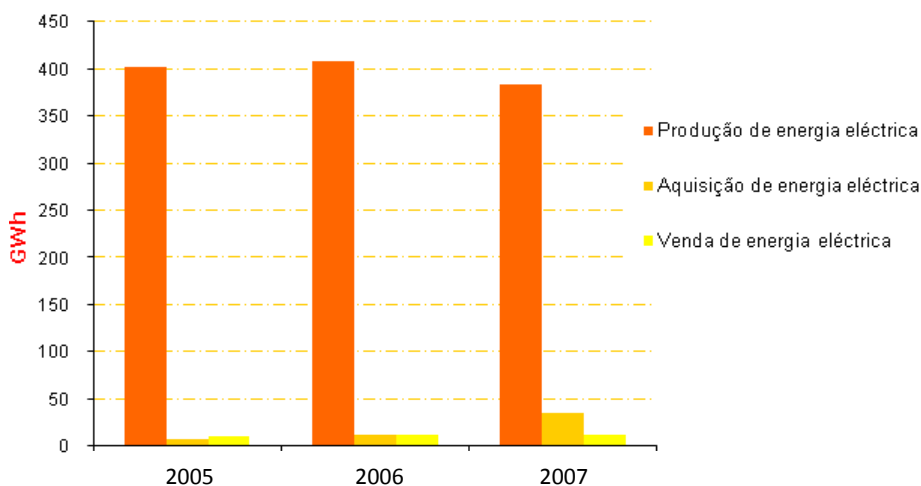


Por fim apresenta-se o consumo de Gás Natural, enquanto combustível.



**Gráfico 11 – Consumo de Gás Natural**

Importa também apresentar a evolução da energia eléctrica vendida, adquirida e produzida.



**Gráfico 12 – Energia eléctrica**

O ligeiro aumento na aquisição de energia eléctrica é resultado de uma diminuição da produção interna que se deveu a paragens das caldeiras para manutenção.

É de mencionar que a energia eléctrica vendida, no gráfico anterior, contempla, para além da energia vendida para a rede (REN), a energia transferida para outros consumidores, a Sigás, a CLC e o Parque de GPL, do Grupo Galp Energia.

### 4.3.3. Matérias-primas

Para além do consumo de crude, pode destacar-se o consumo de Gás Natural da Refinaria de Sines, que, para além de combustível, é carga da Unidade de Produção de Hidrogénio. Esta unidade produz o hidrogénio necessário para dessulfurar os gasóleos e gasolinas de baixo teor de enxofre. Assim, este consumo de Gás Natural é apresentado no seguinte gráfico.

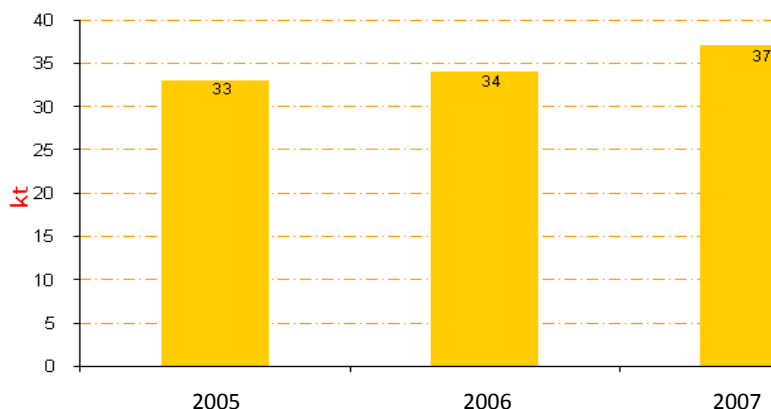


Gráfico 13 – Consumo de Gás natural

#### 4.4. Emissões atmosféricas

Um dos aspectos mais importantes para uma análise isenta dos desempenhos ambientais da Refinaria é a apresentação da evolução das emissões atmosféricas para os vários poluentes relevantes. Os tópicos seguintes apresentam, para esses poluentes, as emissões decorrentes da combustão (quer em fornalhas processuais e *Flares* - Processo, quer nas GICs), excluindo-se, por conseguinte, as emissões do FCC e da Unidade de *Claus*.

##### 4.4.1. Óxidos de Enxofre

Começa-se por apresentar informações referentes às emissões de óxidos de enxofre, dados pelo equivalente em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

O Enxofre é um componente natural do crude. Assim, inevitavelmente, parte deste enxofre permanece nos produtos das refinarias (nos combustíveis), e outra parte é emitida para a atmosfera ou recuperada por diversos processos implementados nas refinarias de forma a tratar os gases produzidos. O gráfico 14 diferencia as emissões deste óxido de enxofre de acordo com as actividades responsáveis pela sua emissão.

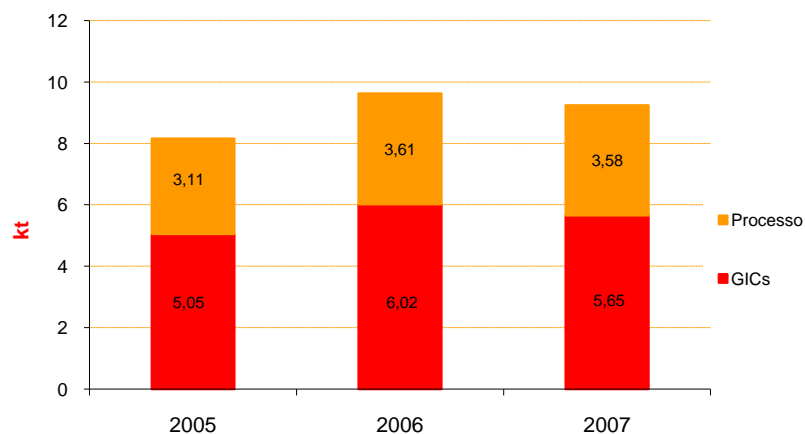
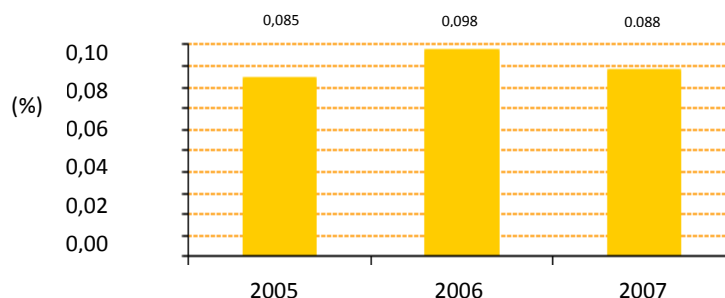


Gráfico 14 – Emissões de SO<sub>2</sub>

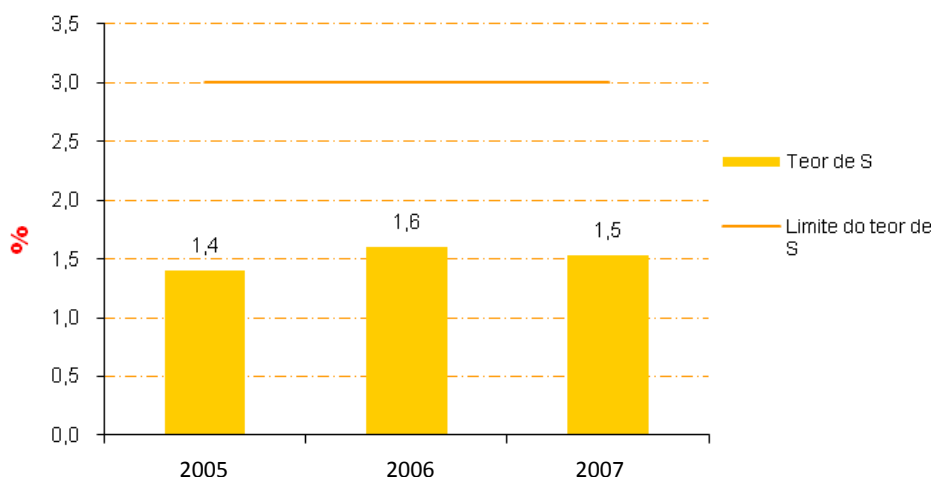


Apresenta-se de seguida o gráfico que avalia a evolução das emissões totais por nível de actividade.



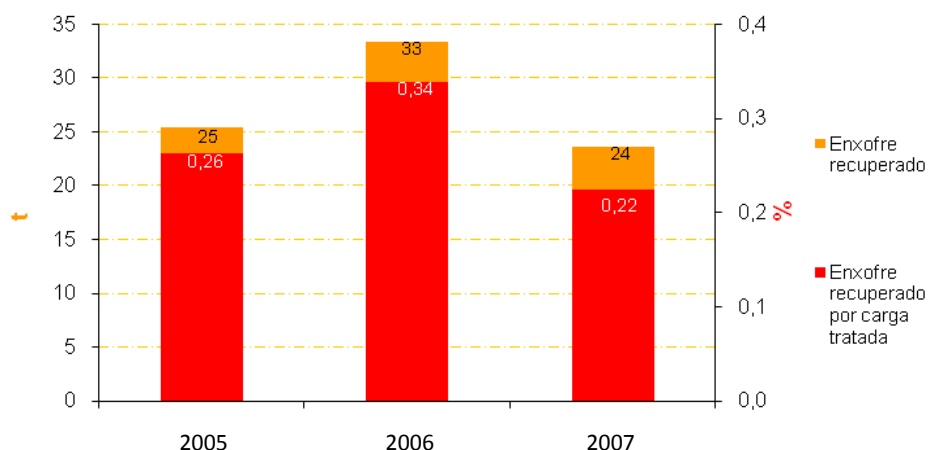
**Gráfico 15** – Emissões de SO<sub>2</sub> por nível de actividade

A evolução a nível das emissões de SO<sub>2</sub> pode ser explicada pela evolução do teor de enxofre no RPC utilizado na Refinaria. É de notar que a Refinaria de Sines se encontra abrangida pelo limite de teor de enxofre de 3% no RPC, sendo que se verifica que o combustível queimado neste período teve níveis de enxofre claramente inferiores ao limite estipulado na Licença como se observa no gráfico 16.



**Gráfico 16** – Teor de enxofre no RPC

De forma a reduzir as emissões de SO<sub>2</sub>, existem na Refinaria de Sines duas unidades de recuperação de enxofre (Unidades de *Claus*). Assim, separam-se na corrente gasosa o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) dos gases combustíveis (metano e etano), na unidade de tratamento com aminas, e esse gás sulfídrico, proveniente dos processos de dessulfuração dos combustíveis, é tratado nas Unidades de *Claus*, o que permite fazer a recuperação de enxofre elementar. O gráfico 17 apresenta a evolução do enxofre recuperado, na unidade de *Claus* da Refinaria de Sines, em termos absolutos e por carga tratada.



**Gráfico 17 – Enxofre recuperado**

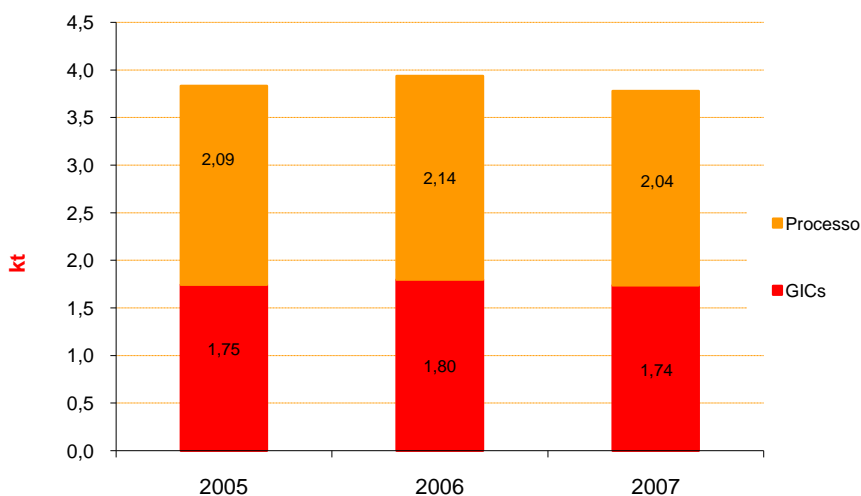
Note-se que, ainda que em 2007 o enxofre recuperado, em termos absolutos e por carga tratada, tenha sido inferior ao ano anterior, as emissões de SO<sub>2</sub> em 2007 foram também significativamente inferiores.

Esse decréscimo de enxofre recuperado deve-se, essencialmente, ao facto dos crudes processados conterem menos enxofre.

#### 4.4.2. Óxidos de Azoto

Também os óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) são um poluente com grande relevância ambiental.

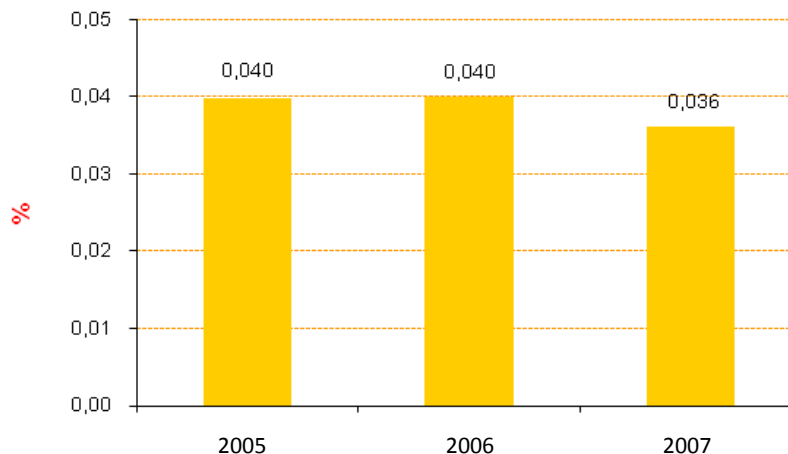
Neste contexto, de seguida procede-se a uma análise dos indicadores ambientais relativos ao NO<sub>x</sub>. Assim, apresentam-se as emissões deste poluente, em termos absolutos, por actividade realizada na Refinaria de Sines.



**Gráfico 18 – Emissões de NO<sub>x</sub>**



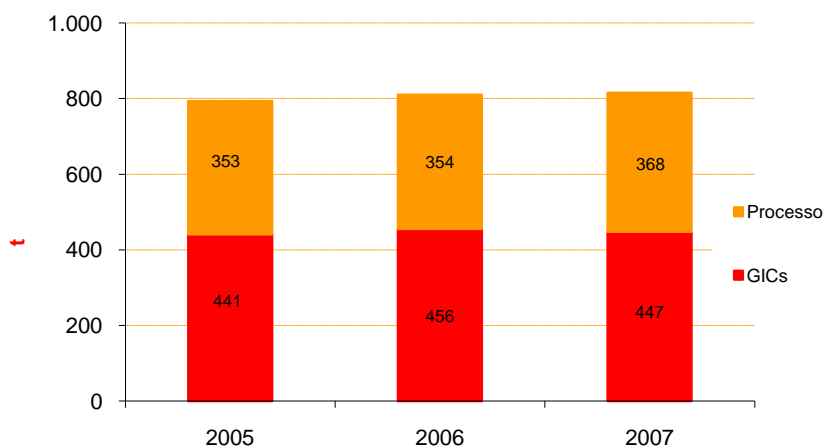
Mais uma vez, interessa avaliar a evolução das emissões por nível de carga tratada, e pelo gráfico 19 pode concluir-se que as emissões de  $\text{NO}_x$  têm vindo a ser diminuídas, por via dos esforços realizados na Refinaria nesse sentido.



**Gráfico 19** – Emissões de  $\text{NO}_x$  por nível de actividade

#### 4.4.3. Matéria particulada

A monitorização das partículas totais emitidas, bem como o seu controlo, é também um aspecto muito importante, devido à sua relevância em termos da qualidade do ar. Assim sendo, a Refinaria de Sines encara esta questão com empenho, desenvolvendo esforços para diminuir o impacto da sua actividade. O gráfico 20 apresenta os valores da emissão de partículas totais no período em estudo.



**Gráfico 20** – Emissão de partículas

De forma a avaliar a emissão específica de partículas da Refinaria, apresenta-se o gráfico seguinte.

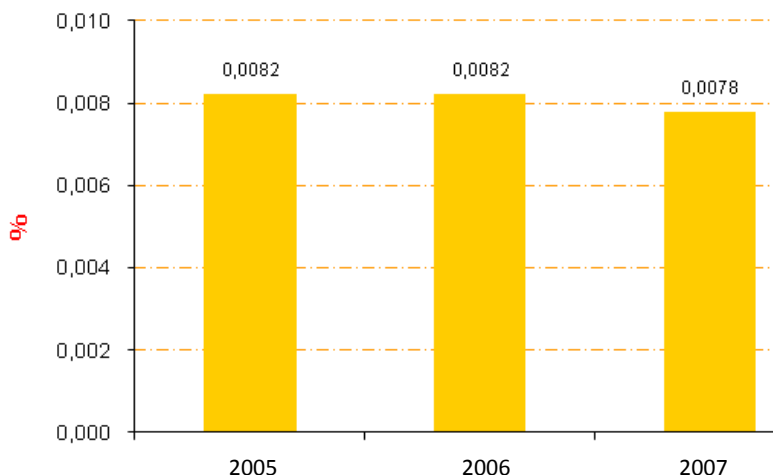


Gráfico 21 – Emissão de partículas por nível de actividade

#### 4.4.4. Dióxido de Carbono

O Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), é um poluente global com grande relevância ambiental. Por isso, existem diversos instrumentos que regulam a sua emissão, nomeadamente o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE), que concede, a uma lista de instalações de sectores no âmbito do Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE), Títulos de Emissão de Gases com Efeito de Estufa (TEGEE), onde constam as Licenças de Emissão (LE) atribuídas a cada instalação.

O gráfico 22 identifica as emissões de  $\text{CO}_2$  decorrentes da actividade da Refinaria de Sines e ilustra o cumprimento do *plafond* de emissão atribuído, em termos de Títulos de Licença de Emissão para o período 2005-2007.

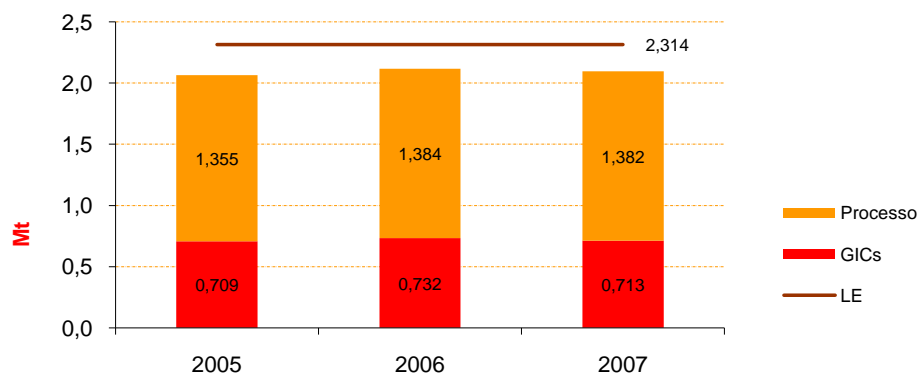


Gráfico 22 – Emissões de  $\text{CO}_2$  das instalações no âmbito do PNALE

#### 4.4.5. Emissões Difusas

As emissões difusas (de Compostos Orgânicos Voláteis - COVs) da Refinaria de Sines têm origem em várias fontes: armazenagem de produtos, processo, incluindo a rede de drenagem, e pré-tratamento de efluentes. Nestas fontes, as principais origens das emissões são válvulas,



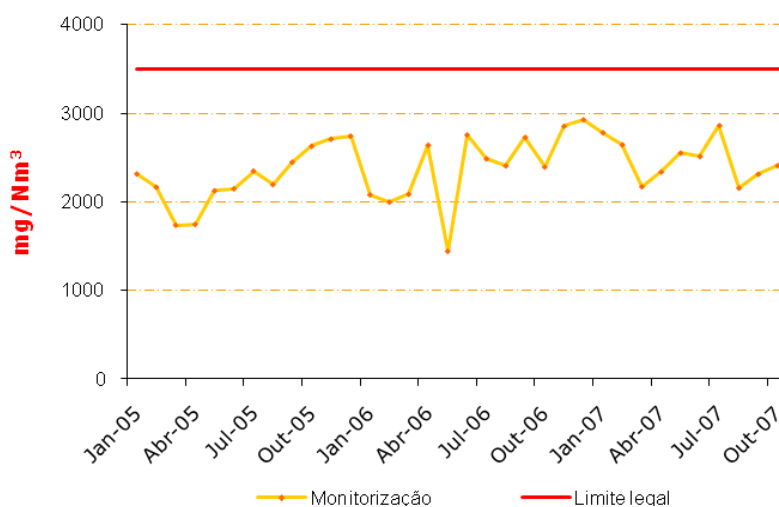
bombas, compressores, tanques e flanges.

A Refinaria realiza estimativas das emissões difusas com origem na armazenagem, através de um *software* informático da EPA (*Environmental Protection Agency*), de forma a controlar as mesmas e identificar eventuais oportunidades de melhoria.

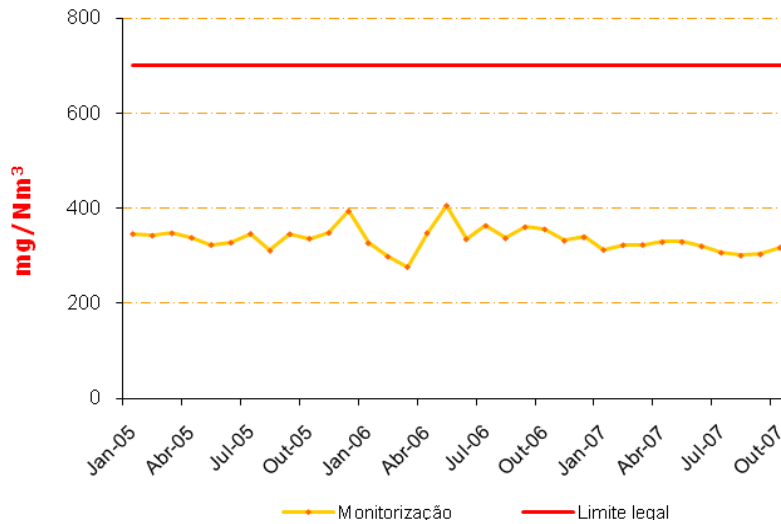
As emissões difusas do processo estão a ser monitorizadas no âmbito do Programa LDAR (*Leak Detection and Repair*), tendo tido início em 2007.

#### 4.4.6. Monitorização em contínuo

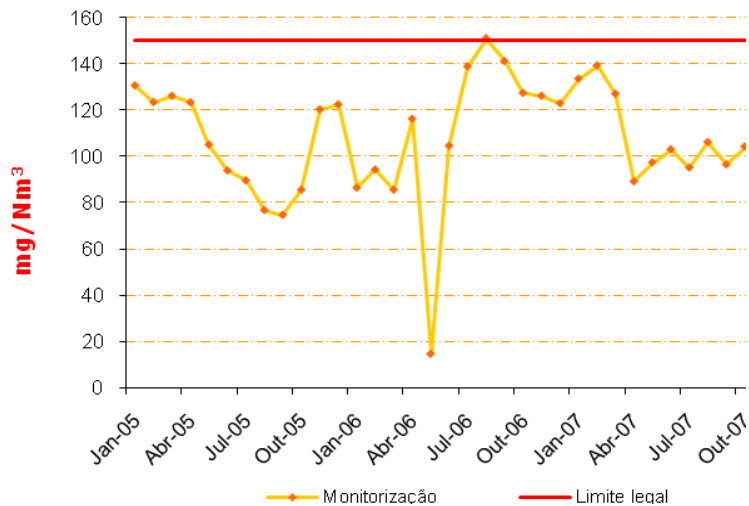
Um outro aspecto digno de análise é a monitorização em contínuo. A Refinaria de Sines, garantindo o cumprimento da legislação em vigor, tem o compromisso de efectuar monitorização em contínuo, em algumas fontes fixas, dos poluentes atmosféricos: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e partículas. Os gráficos seguintes apresentam para estes poluentes, os resultados, no período em estudo, do autocontrolo da Chaminé Principal, bem como os limites impostos pela Licença Ambiental.



**Gráfico 23** – Monitorização contínua de SO<sub>2</sub>



**Gráfico 24 – Monitorização contínua de NO<sub>x</sub>**



**Gráfico 25 – Monitorização em contínuo das partículas**

Da análise dos gráficos acima, é visível o cumprimento dos requisitos legais aplicáveis a esta fonte de emissão. É importante salientar que se encontra em curso a implementação de uma série de MTDs cujo impacto associado só será observável nos próximos anos.

#### 4.4.7. Impacto na qualidade do ar

##### Estações de monitorização da qualidade do ar

O controlo da qualidade do ar passa, pelo cumprimento dos limites estabelecidos e por uma vigilância dos níveis atingidos pelos diversos poluentes, de modo a proteger a saúde humana e os ecossistemas. A Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional Alentejo CCDR - Alentejo [11] é responsável pela monitorização da qualidade do ar no Alentejo, que se processa, num sistema baseado na rede de estações de monitorização (medição temporal) e



em campanhas de medição espaciais (tubos difusores, etc.). Existem na região cinco estações de monitorização, pertencentes à Rede de Qualidade do Ar do Alentejo: duas no concelho de Sines (Monte Chãos - na foto abaixo - e Sines) e três no concelho de Santiago do Cacém (Monte Velho, Santiago do Cacém e Sonega).



**Figura 10** – Estação do Monte Chãos

A estação do Monte Chãos, figura 10, de influência industrial, foi criada em 1978 e monitoriza os valores no ar de dióxido de enxofre, partículas suspensas, ozono, dióxido de azoto, óxidos de azoto e monóxido de azoto. A estação de Sines, de influência “tráfego”, situa-se no Bairro 1.º de Maio e existe desde 2000. Monitoriza partículas. As leituras diárias das estações podem ser consultadas em [www.qualar.org](http://www.qualar.org).

A área de Sines foi seleccionada nos anos 60 como pólo de desenvolvimento industrial, associado a um importante porto industrial e a várias indústrias responsáveis por emissões de alguns poluentes atmosféricos. As actuais unidades industriais estão espacialmente concentradas e muito próximas de áreas populacionais.

A consciencialização para esse problema ambiental é cada vez maior, quer por parte das indústrias, quer aos diferentes níveis da administração e das populações locais. As emissões gasosas das várias unidades industriais são muito similares, o que torna a identificação das contribuições pontuais, de cada uma das diferentes fontes, uma tarefa difícil, embora imperativa.

O projecto **SINESBIOAR**, da responsabilidade da Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional – Alentejo (CCDR- Alentejo), financiado pela Comunidade Europeia através do Programa *LIFE* Ambiente e por instituições nacionais públicas e privadas, pretende compatibilizar o Ambiente natural e o social com o desenvolvimento industrial, através da implementação de um Programa de Gestão, como resultado de um estudo multidisciplinar,



baseado em diferentes tipos de dados como emissões, qualidade do ar, bio-indicadores, bio-monitores, uso do solo e dados sociológicos, e em modelos e metodologias de processamento desta informação.

Este Programa de Gestão visa garantir o desenvolvimento sustentável e um adequado ordenamento territorial, enquadrado na legislação nacional e comunitária vigente.

Para além dos grandes projectos com motivações e repercussões ambientais já mencionados, ainda com o intuito de melhoria da qualidade do ar ambiente, a Refinaria tem implementado várias medidas, resultado dos recentes investimentos.

Pode destacar-se as seguintes acções:

- Redução do teor de enxofre do RPC (esforço consertado a partir de 1998, em que o teor de enxofre rondava os 4%);
- Instalação de precipitador electrostático para redução das partículas emitidas na central, em 2008;
- Aumento do consumo de Gás Natural, passando duas das Caldeiras (GICs) a consumir só *Fuel* Gás. Em 2009 serão desactivadas duas caldeiras, e uma ficará de reserva;
- Substituição gradual dos equipamentos que utilizam como agente refrigerante substâncias que empobrecem a camada de ozono;
- Optimização energética da Refinaria, através de investimentos que permitem a redução dos consumos de combustível e aumento da eficiência, o que incorre na redução das emissões específicas;
- Instalação de queimadores de baixo NO<sub>x</sub>, nas fornalhas de processo, alinhados com as Melhores Técnicas Disponíveis.

Mais particularmente, de forma a minimizar as emissões de COVs, a Refinaria de Sines tem vindo a implementar várias acções, das quais se destacam:

- Adaptação dos tanques de armazenagem às Melhores Técnicas Disponíveis (MTDs), através da instalação de duplas selagens nos tanques de crude;
- Montagem de empanques duplos nas bombas, adaptando-as às MTDs;
- Instalação de *sample coolers* fechados (para amostragem de produto), de acordo com o preconizado nas *BREFs*;
- Implementação de tectos flutuantes internos para os tanques de nafta (que representam actualmente cerca de 60% das emissões difusas da armazenagem);
- Instalação de uma unidade de recuperação de vapores (*Vapour Recovery Unit*, VRU);
- Programa LDAR (*Leak Detection And Repair*) – programa de detecção e reparação de fugas, em fase de implementação desde 2007.



## 5 Monitorização de poluentes atmosféricos

### 5.1 Métodos de referência Padrão

#### 5.1.1 Partículas

##### Princípio Normativo

A EN 13284-1:2001 [12] especifica o método de referência para a medição de baixas concentrações de partículas em condutas de efluentes gasosos com concentrações abaixo de  $50 \text{ mg/Nm}^3$ , no entanto pode ser utilizada sem restrições para a caracterização de efluentes gasosos com concentrações mais elevadas.

##### Princípio de Medição / Amostragem

A amostra do efluente gasoso é extraída da chaminé ou conduta de forma representativa tendo em conta a localização e o número de pontos de amostragem de acordo com a EN 13284-1:2001. A extracção deve ser realizada a um caudal controlado de forma a garantir as condições de isocinetismo.

A matéria particulada da amostra de efluente gasoso extraído é retida num filtro. A massa de partículas recolhidas pelo filtro durante o volume amostrado permite calcular a concentração de matéria particulada. A eficiência de retenção é de 99,998% para partículas com  $0,3 \mu\text{m}$  de diâmetro.

Após amostragem, os filtros são acondicionados no laboratório em condições controladas, seguindo-se os procedimentos de secagem, exsicação e pesagem.

No procedimento de pesagem é utilizada uma balança *Kern ALS 120-4N* com uma resolução de  $0,1 \text{ mg}$ .

#### 5.1.2 Oxigénio

##### Princípio Normativo

A EN 14789: 2005 [13] descreve o método de referência para a determinação do teor de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) em efluentes gasosos emitidos para a atmosfera a partir de condutas e chaminés. Esta norma descreve o princípio de paramagnetismo como sendo o Método de Referência Padrão (SRM) para monitorizações periódicas e para a calibração ou controlo de Sistemas Automáticos de Medição (AMS) permanentemente instalados na chaminé.

##### Princípio de Medição / Amostragem

O método paramagnético é baseado no princípio de que as moléculas de oxigénio são fortemente atraídas para um campo magnético. Esta propriedade, conhecida como paramagnetismo, pode ser usada para medições selectivas de oxigénio em efluentes gasosos onde os restantes componentes são pouco ou não - paramagnéticos.



Uma amostra representativa de gás é extraída da chaminé por meio de uma sonda de amostragem, previamente filtrada e aquecida, até um sistema de condicionamento e secagem, sendo depois transportada para o analisador através de uma linha de gases inerte. Antes e depois do período de medição é verificado o zero e o *span* do analisador, registados os valores, e feita a avaliação segundo a EN 14789: 2005.

### 5.1.3 Monóxido de carbono

#### Princípio Normativo

A norma EN 15058: 2006 [14] descreve o método de referência para amostragem e determinação analítica da concentração de monóxido de carbono (CO) emitido para a atmosfera através de condutas e chaminés. Para realizar esta determinação analítica utiliza-se um analisador automático com base no princípio de Infra-Vermelhos Não Dispersivos (NDIR).

#### Princípio de Medição / Amostragem

O método NDIR é baseado no princípio de que a atenuação da intensidade do feixe de infravermelhos que atravessa a célula da amostra é proporcional à medida da concentração de CO dentro da célula, de acordo com a lei de *Lambert-Beer*.

Uma amostra representativa de gás é extraída da chaminé por meio de uma sonda de amostragem, previamente filtrada e aquecida, até um sistema de condicionamento e secagem, sendo depois transportada para o analisador através de uma linha de gases inerte.

Antes e depois do período de medição é verificado o zero e *span* do analisador, registados os valores, e feita a avaliação segundo a EN 15058: 2006.

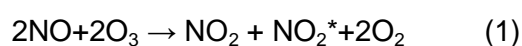
### 5.1.4 Óxidos de azoto – NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)

#### Princípio Normativo

A norma EN 14792: 2005 [15] descreve o método de referência para amostragem e determinação analítica da concentração de óxidos de azoto NO/NO<sub>x</sub> emitidos para atmosfera através de condutas e chaminés. Para realizar esta determinação analítica utiliza-se um analisador automático baseado no princípio da quimiluminiscência.

#### Princípio de Medição / Amostragem

O princípio da quimiluminiscência (CLD) para a determinação de NO<sub>x</sub> é baseado na seguinte reacção entre o monóxido de azoto (NO) e o ozono (O<sub>3</sub>):





O módulo CLD é constituído por uma câmara de mistura de gases (10) com um filtro (11) e um fotodíodo (12), esquema 1.

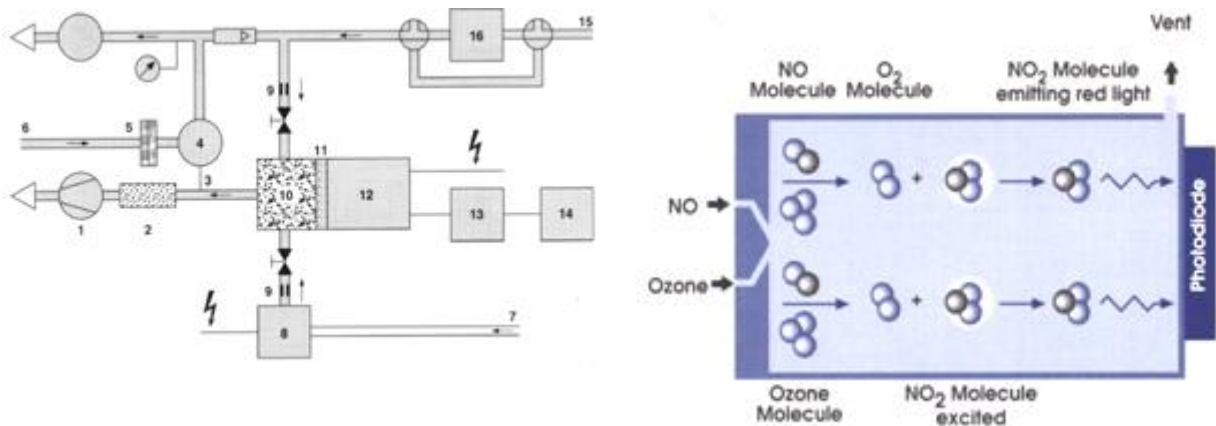
O método de análise baseia-se no princípio da quimiluminiscência, que consiste na libertação de fótons (590 a 3000 nm – luz vermelha) na reacção de NO com O<sub>3</sub>.

Uma vez que na amostra podem existir vários tipos de óxidos de azoto (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), existe um conversor (16) que converte todos em NO.

Na câmara de reacção (10) o NO é misturado com o O<sub>3</sub>, originando duas reacções: (1) e (2)

Na reacção (1) o óxido nítrico reage com o ozono e forma moléculas de dióxido de azoto excitadas electronicamente. Na reacção (2), o dióxido de azoto excitado ao passar para o estado neutro liberta fótons na forma de luz vermelha.

A intensidade da luz emitida é directamente proporcional à concentração de NO existente na amostra.



**Esquema 1** – Representação esquemática do modo de funcionamento do analisador de NO

1 – Bomba de vácuo; 2 – Filtro; 3 – Referência; 4 – Regulador; 5 – Filtro; 6 – Ar; 7 – Oxigénio; 8 – Gerador de O<sub>3</sub>; 9 – Tubo capilar; 10 – Câmara de reacção; 11 - Filtro óptico; 12 – Fotodíodo; 13 – Amplificador; 14 – Indicador; 15 - Gases de escape, 16 – Conversor.

Parte do NO presente na amostra reage com o O<sub>3</sub>, oxida a NO<sub>2</sub>; parte do NO<sub>2</sub> formado está no estado excitado e que quando retorna ao estado fundamental emite radiação. A radiação emitida (quimiluminiscência) é proporcional à quantidade de NO presente na amostra.

Uma amostra representativa de gás é extraída da chaminé por meio de uma sonda de amostragem, previamente filtrada e aquecida, até um sistema de condicionamento e secagem, posteriormente esta amostra seca é transportada para o analisador através de uma linha de gases inerte.

Antes e depois do período de medição é verificado o zero e o *span* do analisador, registados os valores, e feita a avaliação segundo a EN 14792: 2005.



### 5.1.5 Dióxido de enxofre

#### Princípio Normativo

O método EPA 6C [16] descreve o método para a determinação da concentração de  $\text{SO}_2$  em efluentes gasosos emitidos para a atmosfera a partir de condutas e chaminés. O método Infra-Vermelhos Não Dispersivos (NDIR) é apresentado também na BS EN 14181:2004 [17] como uma técnica para monitorização do  $\text{SO}_2$ .

#### Princípio de Medição / Amostragem

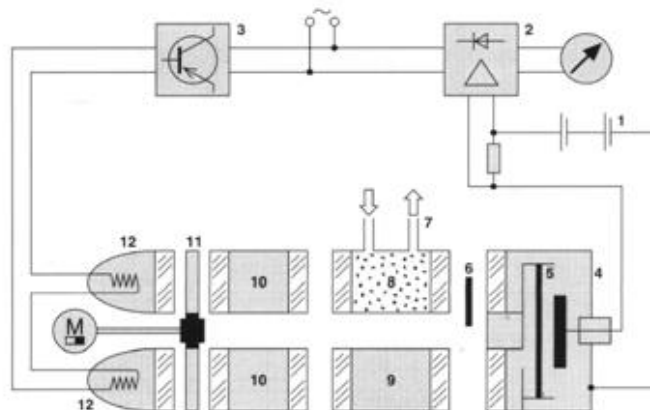
O método Infra-Vermelhos Não Dispersivos (NDIR) é baseado no princípio de que a atenuação da intensidade do feixe de infra-vermelhos que atravessam a célula da amostra é proporcional à medida da concentração de  $\text{SO}_2$  dentro da célula, de acordo com a lei de *Lambert-Beer*.

#### Método de Infra-vermelhos não dispersivos $\text{SO}$ e $\text{SO}_2$

O módulo de análise NDIR possui duas fontes de infra-vermelho (IV) dirigidas para uma câmara de detecção (4) através de duas células, uma de referência (9) e outra de análise (8) por onde passa a amostra, esquema 2.

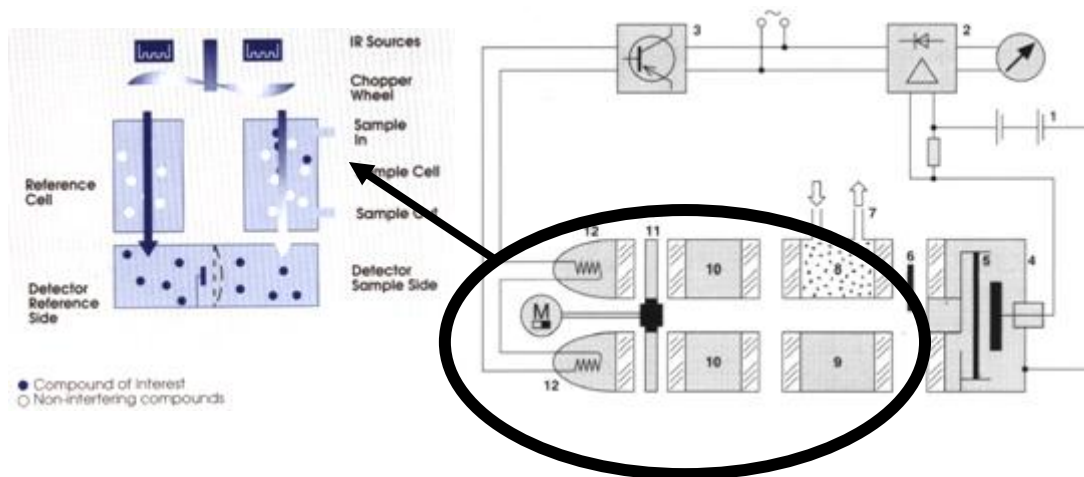
Na célula de análise (8), parte das emissões de infra-vermelho são absorvidas pelas partículas dos gases. A radiação absorvida é proporcional à concentração do gás.

A câmara de detecção (4) converte a diferença de radiação em alteração na capacitância que por sua vez é traduzida na concentração do gás.



**Esquema 2** – Representação esquemática do modo de funcionamento do analisador de  $\text{SO}_2$

1- Fonte de alimentação; 2 – Amplificador; 3 – Estabilizador; 4 – Câmara de detecção; 5 – Diafragma metálico; 6 – *Trimmer*; 7 – amostra; 8 – Célula de análise; 9 – Célula de referência; 10 – Filtros; 11 – Extractor; 12 – Fonte de luz.



**Esquema 3** – Representação pormenorizada do modo de funcionamento do analisador de SO<sub>2</sub>

Uma amostra representativa de gás é extraída da chaminé por meio de uma sonda de amostragem, previamente filtrada e aquecida, até um sistema de condicionamento e secagem, sendo depois transportada para o analisador através de uma linha de gases inerte.

Antes e depois do período de medição é verificado o zero e o *span* do analisador, registados os valores, e feita a avaliação segundo a EN 14789: 2005.

### 5.1.6 Humidade

#### Princípio Normativo

A norma EN 14790: 2005 [18] descreve a técnica de condensação/absorção, incluindo o sistema de amostragem, para a determinação da concentração do vapor de água em efluentes gasosos emitidos para a atmosfera através de condutas ou chaminés.

Esta Norma Europeia é usada para monitorização periódica e para calibração ou controlo de Sistemas Automáticos de Medição (AMS) permanentemente instalados na chaminé, para fins regulamentares ou outros fins. Esta Norma Europeia foi avaliada durante testes de campo em instalações com processos de incineração, co-incineração de resíduos e combustão extensiva. Foi validado por períodos de amostragem de trinta minutos e numa gama de concentrações de 7% a 26%.

#### Princípio de Medição / Amostragem

Uma amostra representativa de gás é extraída da chaminé por meio de uma sonda de amostragem, previamente filtrada e aquecida, a amostra é transportada para um sistema de borbulhadores, seguido de uma torre de sílica gel a fim de absorver a humidade restante na amostra. O volume de ar é contabilizado através de um contador de gás seco localizado a jusante do borbulhador com sílica. O teor de humidade é calculado tendo em conta o volume amostrado, e a diferença de peso inicial e final do sistema de borbulhadores e da torre de sílica



gel.

### **5.1.7 Velocidade e temperatura**

Princípio Normativo

A EN 13284-1: 2001 especifica o método para uma amostragem representativa assim como os pontos de amostragem em condições de isocinetismo e a caudal controlado.

Princípio de Medição / Amostragem

A velocidade do escoamento na conduta ou chaminé é determinada com recurso a um tubo de Pitot tipo S associado a um transdutor de pressão de acordo com a EN 13284-1: 2001.

A temperatura do escoamento gasoso é determinada com recurso a um sensor de temperatura com fio de platina - PT100.

## **5.2 Descrição processual - fonte de emissão**

### **5.2.1 Caldeira BF4**

#### **Descrição do processo**

Gerador de vapor de alta pressão. Caldeira do tipo aquatubular com uma capacidade de 150t/h de vapor, de 82 kg/cm<sup>2</sup> a 520 °C. A rede de distribuição de vapor funciona com diferentes níveis de pressão. A temperatura é garantida por um dessobreaquecedor, através de injeção de água de alimentação de caldeiras. A caldeira está equipada com 4 queimadores de queima mista de Fuel gás e resíduo processual combustível (Fuel óleo). O ar de combustão é fornecido por ventilação forçada. Esta caldeira não tem pré-aquecimento de ar, aproveitando-se a entalpia dos gases de combustão para aquecimento da água de alimentação no economizador.

#### **Parâmetros a medir**

Os parâmetros a medir são partículas, velocidade, temperatura, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>.

#### **Descrição da fonte de emissão CE-BF4 [19]**

O diâmetro interno da conduta na zona de monitorização é de 2,0 por 2,5 m com uma área de 5 m<sup>2</sup>. Tem 3 tomas de amostragem segundo 3 eixos. O número de pontos amostrados é 21 de acordo com EN 13284-1:2001.

#### **Equipamento instalado**

O fabricante de um dos equipamentos instalados é a *Environnement*, modelo BETA 5M(C14) e tem como princípio de medição a amostragem isocinética de partículas. O outro fabricante é a ABB modelo *Advance Optima* e tem como princípios de medição O<sub>2</sub> (Electroquímica); SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> (Infravermelhos não Dispersivos).



## Localização dos medidores



Figura 11 – Caldeira BF4



Figura 12 – Analisador da BF4 (1)



Figura 13 – Analisador da BF4 (2)



Figura 14 – Analisador da BF4 (3)

## 5.2.2 Chaminé principal

### Descrição do processo [20]

Recebe de múltiplas fontes tendo portanto vários processos associados.



## Parâmetros a medir

Os parâmetros a medir são partículas, velocidade, temperatura, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>.

## Descrição da fonte de emissão Chaminé principal

O diâmetro interno da conduta na zona de monitorização é de 11,32 m com uma área de 100,64 m<sup>2</sup>. Tem 2 tomas de amostragem segundo 2 eixos. O número de pontos amostrados é 21 de acordo com EN 13284-1:2001. Tem instalado um sistema de tratamento de ciclones na unidade FCC.

## Equipamento instalado

O fabricante de três dos quatro equipamentos instalados é a *Environnement*. O modelo BETA 5M(C14) que tem como princípio de medição a amostragem isocinética de partículas; o modelo AC31M que tem como princípio de medição a quimiluminiscência; o modelo AF21M que tem como princípio de medição a radiação ultravioleta.

O outro fabricante é a ABB modelo *Kent Taylor* e tem como princípio de medição o zircónio.

## Localização dos medidores



Figura 15 – Chaminé principal



Figura 16 – Armário do analisador da chaminé



Figura 17 – Analisador da chaminé (1)



Figura 18 – Analisador da chaminé (2 e 3)

### 5.2.3 Fornalha HG-H1

#### Descrição do processo [21]

Esta unidade tem como objectivo dessulfurar o gasóleo produzido, devendo-se a existência desta unidade à necessidade de reduzir o teor de enxofre no gasóleo.

#### Parâmetros a medir

Os parâmetros a medir são partículas, velocidade, temperatura, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>.

#### Descrição da fonte de emissão fornalha HG-H1

O diâmetro interno da conduta na zona de monitorização é de 1,58 m com uma área de 1,96 m<sup>2</sup>. Tem 1 toma de amostragem segundo 1 eixo. O número de pontos amostrados é 9 de acordo com a EN 13284-1:2001. Tem instalado um sistema de tratamento de queimadores de baixo NO<sub>x</sub>.

#### Equipamento instalado

O fabricante de três dos quatro equipamentos instalados é a *Environnement*. O modelo BETA 5M(C14) que tem como princípio de medição a amostragem isocinética de partículas; o modelo AC31M que tem como princípio de medição a quimiluminiscência; o modelo AF21M que tem como princípio de medição a radiação ultravioleta.

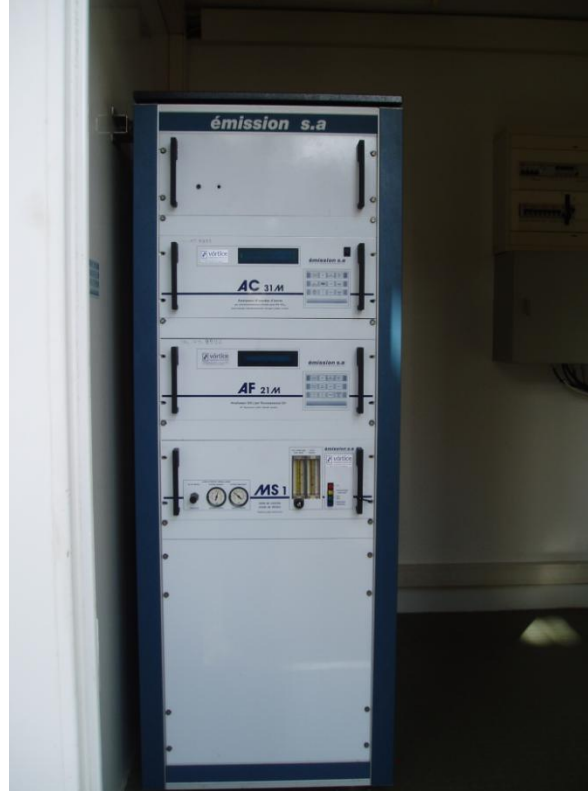


O outro fabricante é a ABB modelo Zmt/231/000000/4002CE e tem como princípio de medição o zircónio.

### Localização dos medidores



**Figura 19** – Fornalha HG-H1



**Figura 20** – Analisador da fornalha HG-H1 (1)



**Figura 21** – Sondas do analisador da fornalha HG-H1 (2)



**Figura 22** – Sondas do analisador da fornalha HG-H1 (3)



## 6 Valores medidos

Para o presente projecto foram considerados todos os valores medidos durante o ano de 2007 por três analisadores instalados, respectivamente na Chaminé Principal (CP), Fornalha HG-H1 e Caldeira BF4.

A base de dados é composta pelos valores horários diários dos poluentes medidos e que constam na Licença Ambiental da Refinaria de Sines (LA N°48/2007).

Esta base de dados foi trabalhada, calculando médias diárias, mensais e a média anual, que constam no anexo F, e da qual se fizeram, a título exemplificativo, gráficos para os dias 1 e 6 de Janeiro e o mês de Fevereiro.

Embora sejam ambos os dias, dias de laboração contínua, foi considerado o dia 1 de Janeiro, por ser feriado nacional e ser o primeiro dia do ano de 2007, e o dia 6 de Janeiro, sábado, de modo a não haver contribuição de tráfego nos dados da qualidade do ar.

Os gráficos mensais foram construídos com base na média diária (24 horas) medidos pelos analisadores para cada um dos poluentes.

Foram ainda considerados alguns gráficos referentes às cargas das unidades e produtos fabricados neste período, adaptados dos Balanços de Produção da refinaria de Sines. [22]

A mesma análise foi feita aos valores registados na estação metrológica de Monte Chãos em Sines que dista cerca de 5 km da Refinaria e que consta no anexo G.

### 6.1 Valores medidos nos dias 1 e 6 de Janeiro de 2007

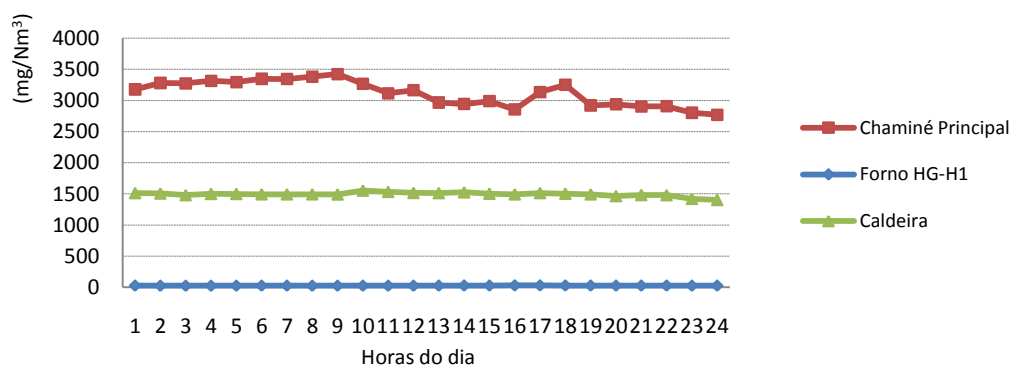


Gráfico 26 – Emissões horárias de SO<sub>2</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

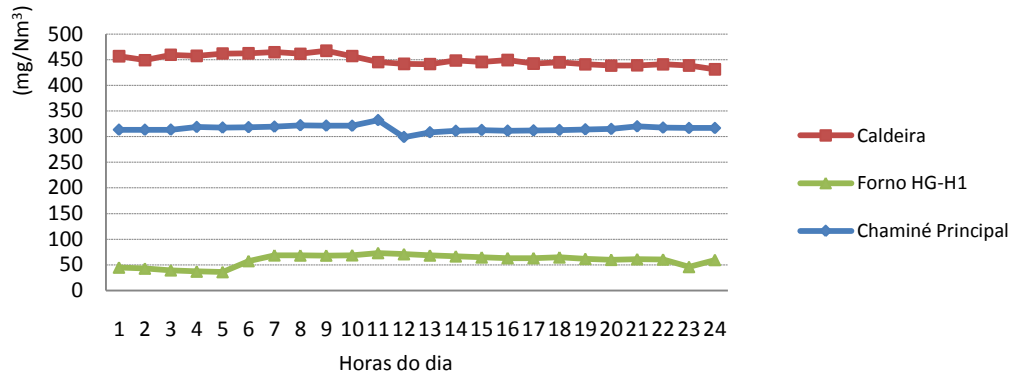


Gráfico 27 – Emissões horárias de NO<sub>x</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

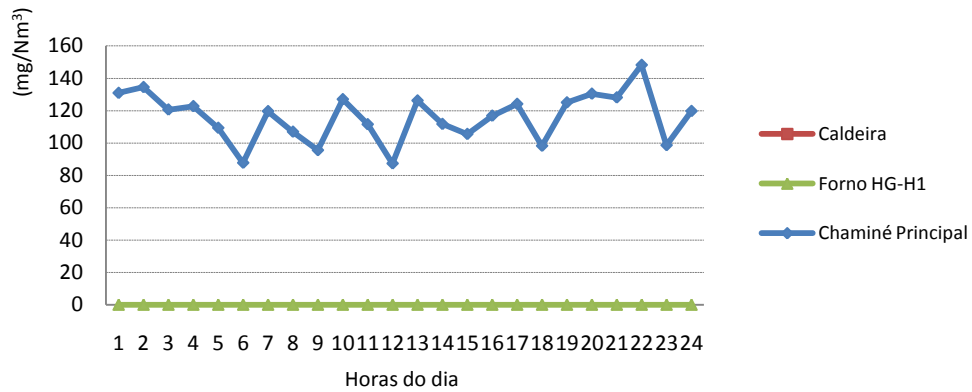


Gráfico 28 – Emissões horárias de Partículas referentes a 1 de Janeiro de 2007

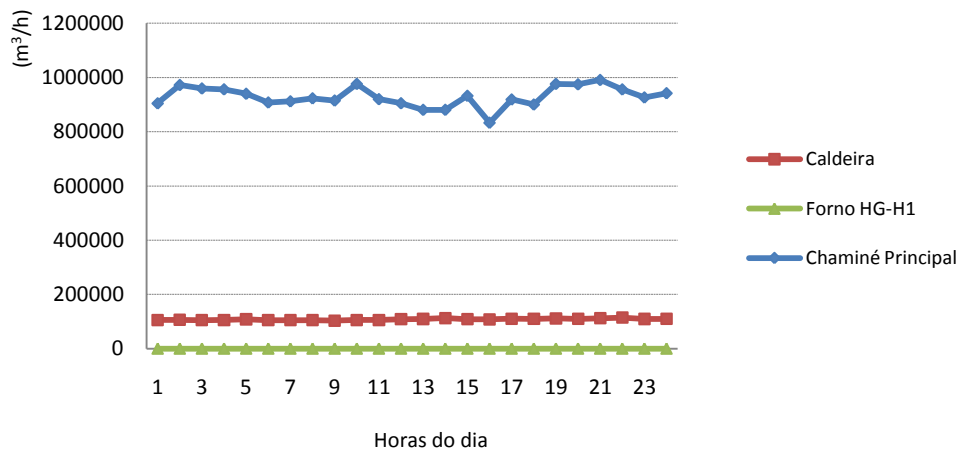


Gráfico 29 – Caudal horário de fumos referentes a 1 de Janeiro de 2007

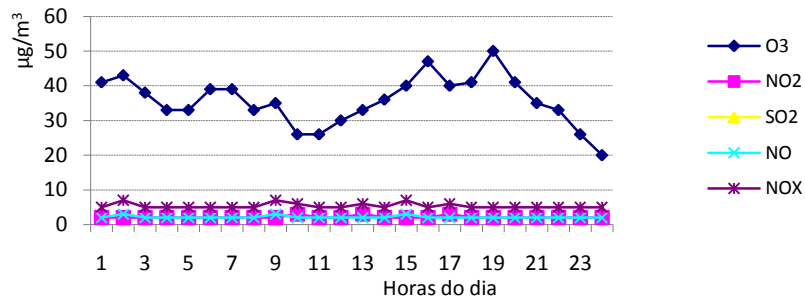


Gráfico 30 – Emissões horárias de poluentes medidas na EMMC referentes a 1 de Janeiro de 2007

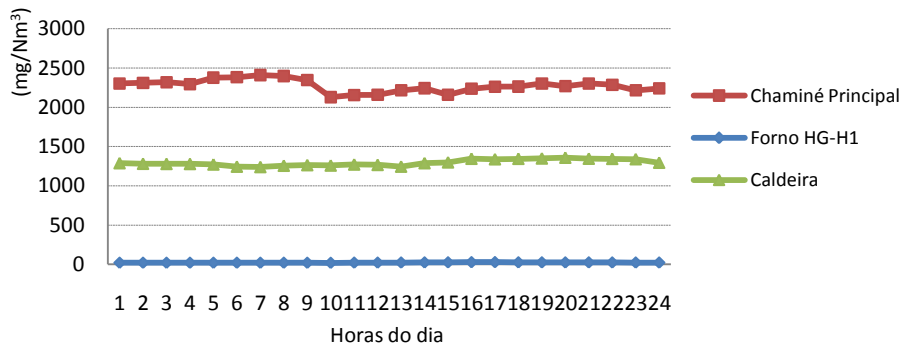


Gráfico 31 – Emissões horárias de SO<sub>2</sub> referentes a 6 de Janeiro de 2007

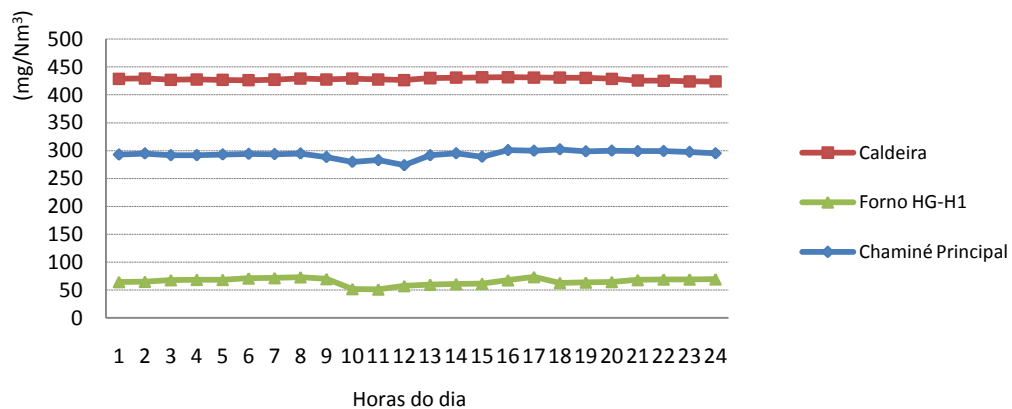


Gráfico 32 – Emissões horárias de NO<sub>x</sub> referentes a 6 de Janeiro de 2007

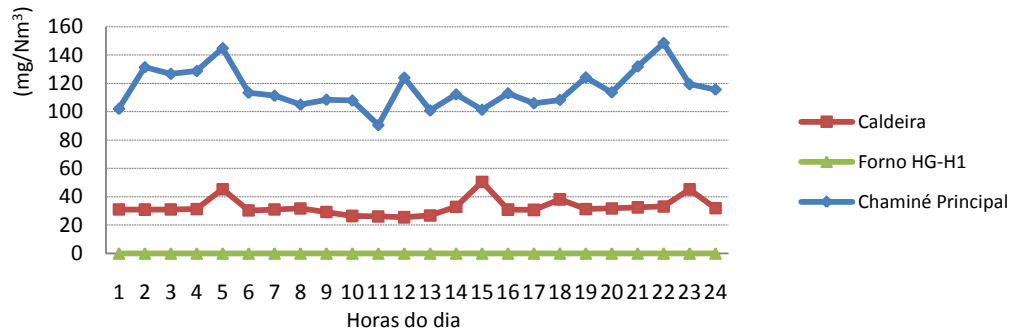


Gráfico 33 – Emissões horárias de Partículas referentes a 6 de Janeiro de 2007

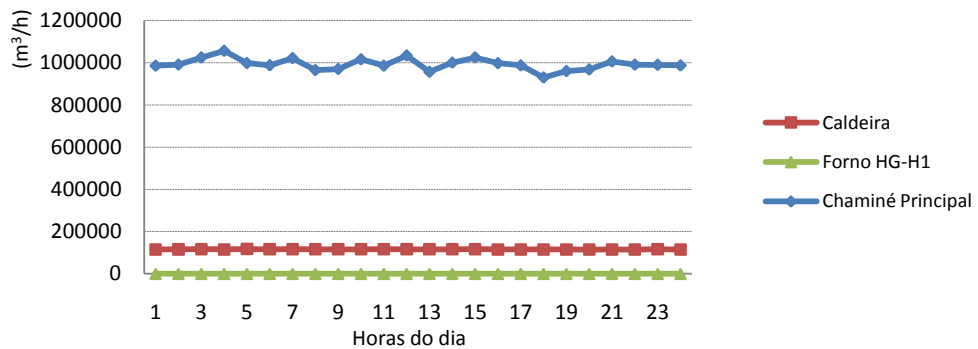


Gráfico 34 – Caudal horário de fumos referentes a 6 de Janeiro de 2007

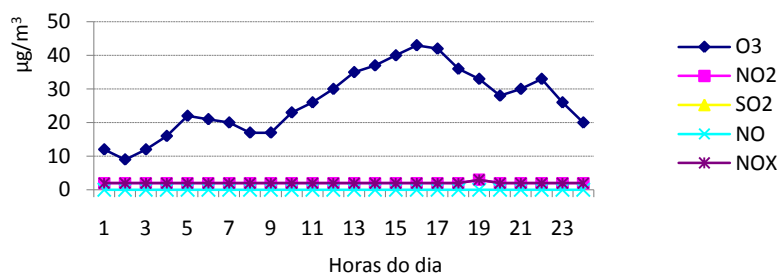
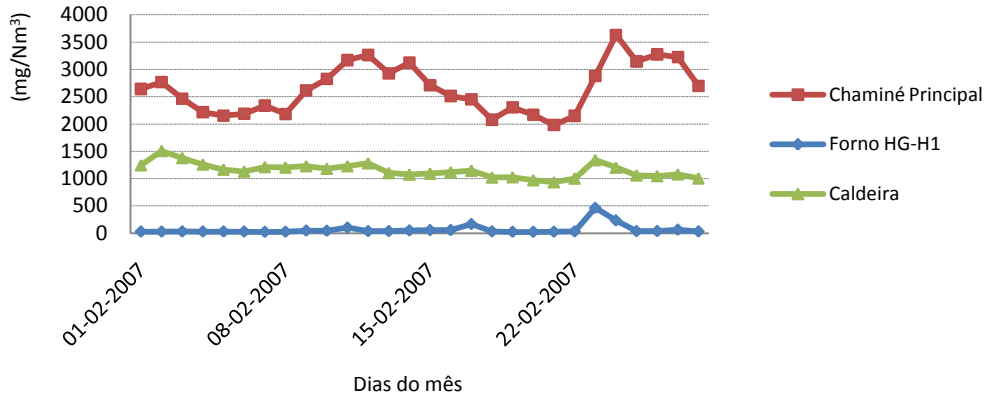


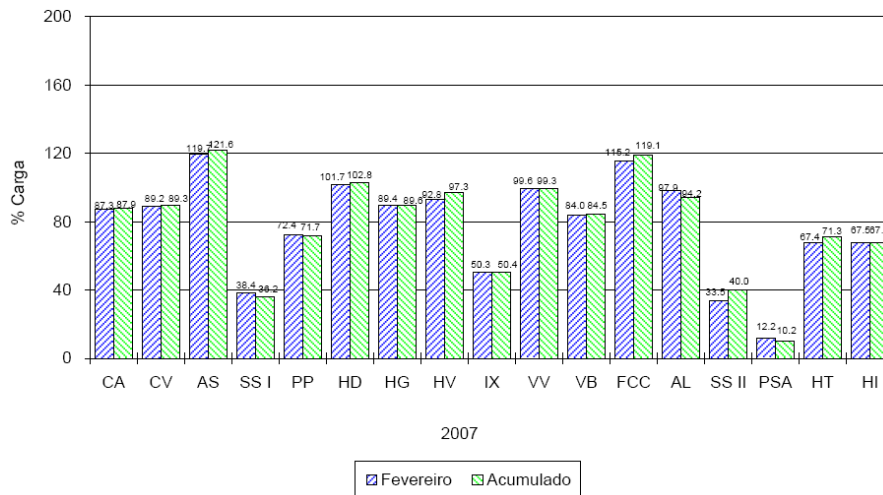
Gráfico 35 – Emissões horárias de poluentes medidas na EMMC referentes a 6 de Janeiro de 2007



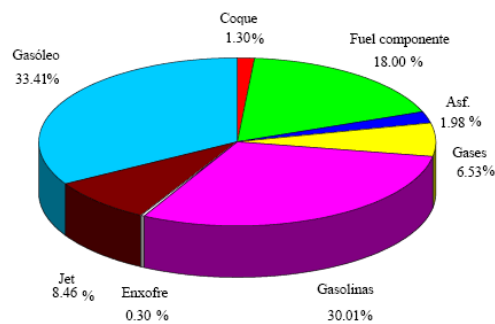
## 6.2 Valores medidos e dados da produção da Refinaria no mês de Fevereiro 2007



**Gráfico 36 – Emissões diárias de SO<sub>2</sub> em Fevereiro**



**Gráfico 37 – Carga média diária das unidades processuais nos meses de Janeiro e Fevereiro**



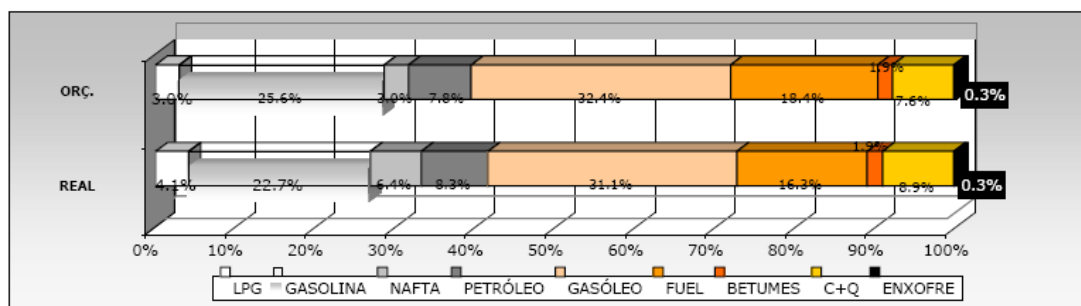
**Gráfico 38 – Produtos fabricados durante o mês de Fevereiro**



### FACTOS RELEVANTES

BALANÇO DE MASSAS	Mês	Orçamento	Desvio	Desvio acumulado
<b>Entradas (ton)</b>	<b>800602</b>	<b>780330</b>	3%	7%
Petróleo Bruto	666966	661679	1%	7%
Intermédios + aditivos	104791	75796	38%	40%
Acabados	10480	42855	-76%	-74%
Variação de Inventário	18365		100%	100%
<b>Produção / Saídas (ton)</b>	<b>796798</b>	<b>776562</b>	3%	7%
Petróleo Bruto	0		100%	100%
Intermédios	58382	49939	17%	43%
Acabados	710590	673960	5%	1%
Combustíveis	58471	52664	11%	14%
Variação de Inventário	-30645		100%	100%
<b>Matéria Prima Processada</b>	790122	737475	7%	12%
<b>Perdas Totais (%)</b>	0.48%	0.51%	0.0%	0.0%
<b>Combustíveis + Perdas (%)</b>	7.88%	7.65%	0.2%	0.1%
UNIDADES PROCESSUAIS - CARGAS	Mês	Orçamento	Desvio	Desvio acumulado
Destilação Atmosférica	686085	721272	-5%	0%
Vácuo I	114484	112557	2%	3%
Platforming	67590	75706	-11%	-12%
Produção de H2	3008	2828	6%	12%
Isomax	16527	8630	92%	17%
Hydrobon de Destilados	113965	127258	-10%	31%
Hydrobon de Go Atmosférico	119601	101720	18%	2%
Hydrobon Go Vácuo	51413	61449	-16%	-7%
Vácuo II	195300	190750	2%	2%
Visbreaker	101638	114365	-11%	-11%
FCC	167775	168040	0%	3%
Dess. Gasolina Cracking	59369	67371	-12%	-8%
Alquilação	17767	17713	0%	-4%

### PRODUÇÃO LÍQUIDA



FIABILIDADE	Mês	Orçamento	Desvio	Desvio acumulado
Indicador Global	99.2%	98.0%	1.2%	1.5%
Indicador Chave	100.0%	98.1%	1.9%	1.9%
UTILIDADES	Mês	Orçamento	Desvio	Desvio acumulado
Produção de Vapor (ton)	254900	263155	-3%	-5%
Produção de E. Eléctrica (MWh)	26336	27457	-4%	-4%
Aquisição de E. Eléctrica (MWh)	1126	185	510%	748%
Venda de E. Eléctrica (MWh)	269	19	1325%	948%
Aquisição de Água Bruta (m <sub>3</sub> )	319420	383040	-17%	-17%

Gráfico 39 – Balanço de actividade do mês de Fevereiro da Refinaria de Sines

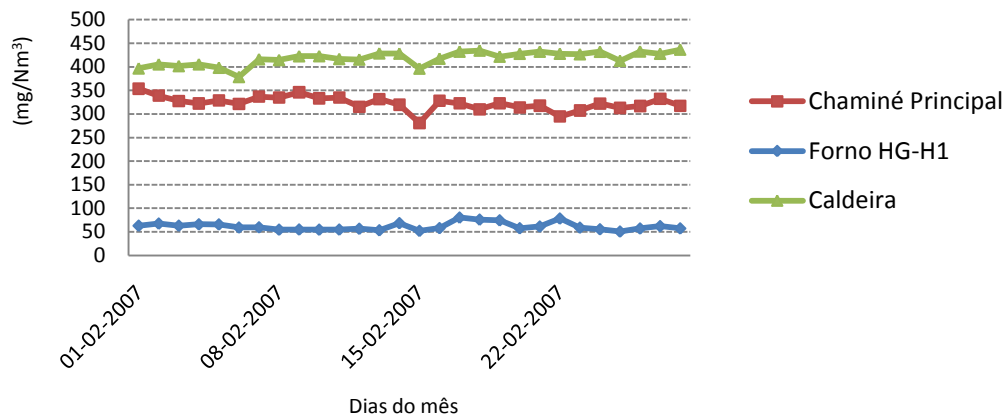


Gráfico 40 – Emissões diárias de NO<sub>x</sub> em Fevereiro

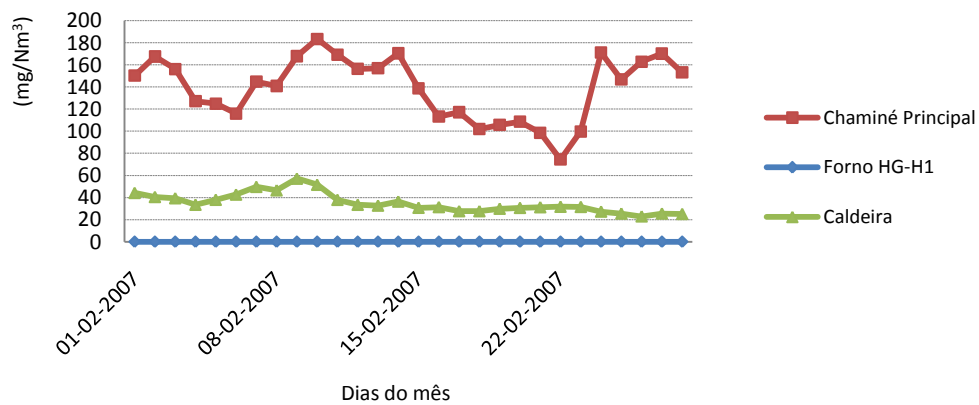


Gráfico 41 – Emissões diárias de Partículas em Fevereiro

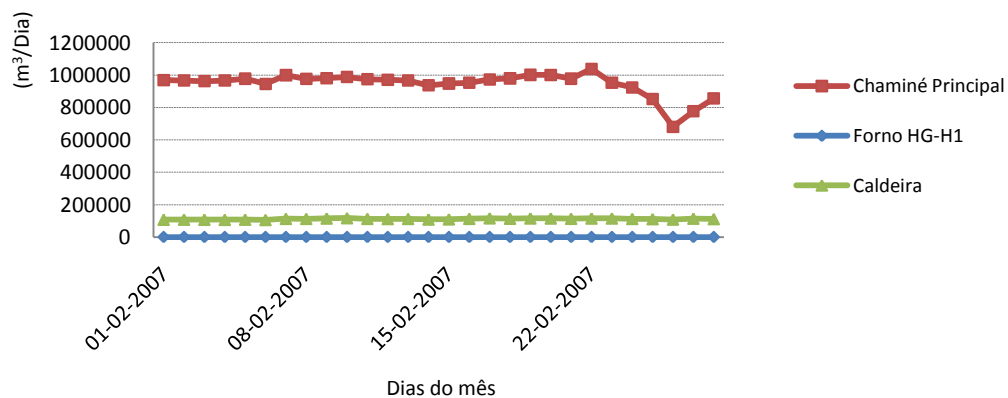


Gráfico 42 – Caudal diário de Fumos em Fevereiro

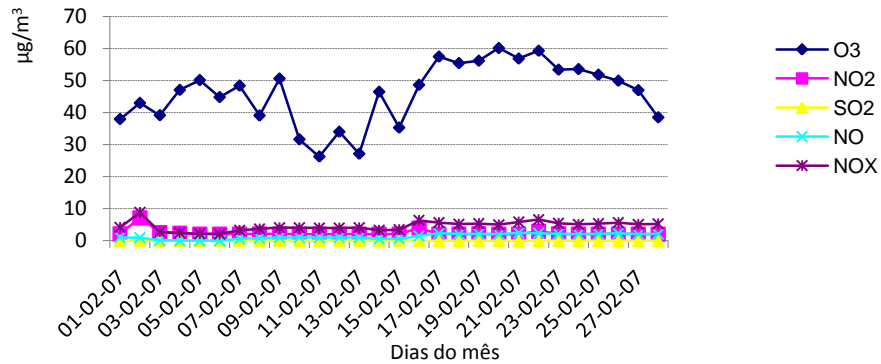


Gráfico 43 – Emissões diárias de poluentes medidas na EMMC, referentes a Fevereiro de 2007

### 6.3 Valores medidos e dados da produção da Refinaria no ano 2007

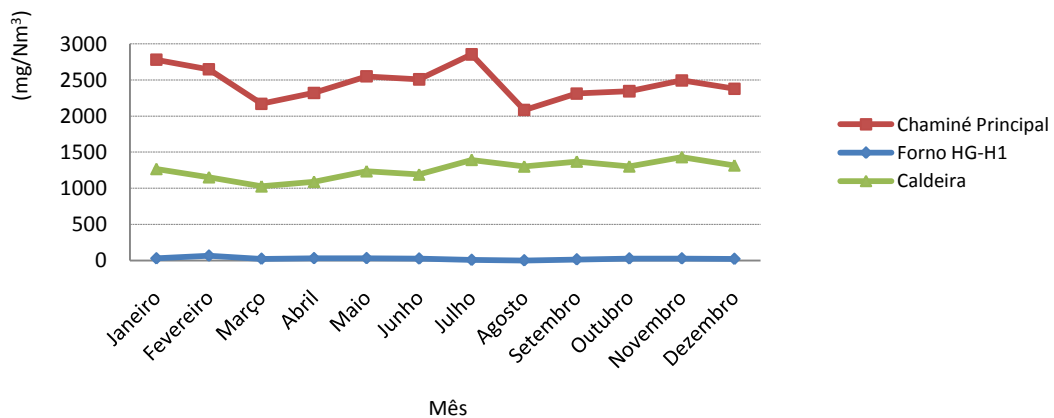


Gráfico 44 – Emissões mensais de SO<sub>2</sub>

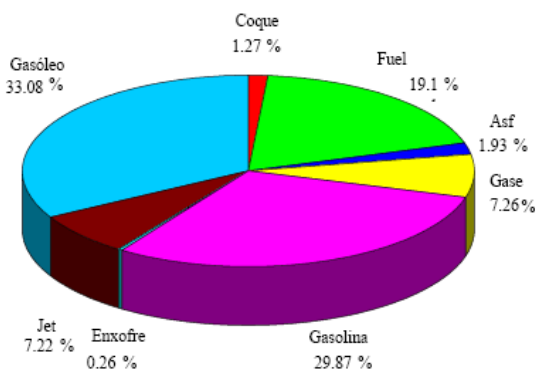


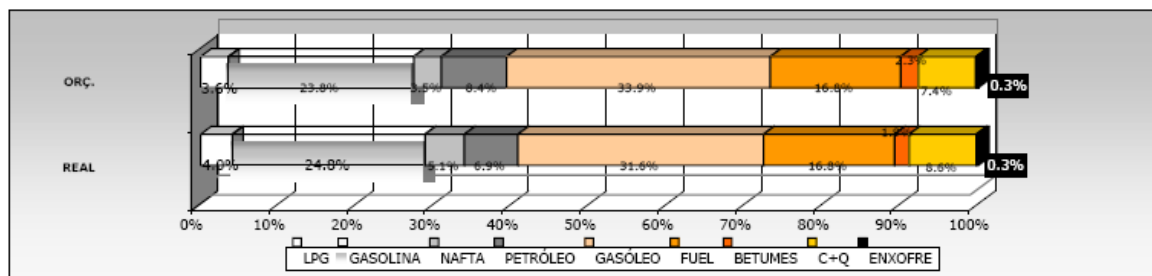
Gráfico 45 – Produtos fabricados durante o ano de 2007



**FACTOS RELEVANTES**

<b>BALANÇO DE MASSAS</b>	<b>Real</b>	<b>Orçamento</b>	<b>Desvio</b>
<b>Entradas (ton)</b>	<b>10788653</b>	<b>10622888</b>	<b>2%</b>
Petróleo Bruto	8981445	9469688	-5%
Intermédios + aditivos	1428011	750200	90%
Acabados	299075	403000	-26%
Variação de Inventário	80122		100%
<b>Produção / Saídas (ton)</b>	<b>10739114</b>	<b>10571395</b>	<b>2%</b>
Petróleo Bruto	0		100%
Intermédios	792805	696794	14%
Acabados	9297004	9167071	1%
Combustíveis	744187	707530	5%
Variação de Inventário	-94882		100%
<b>Matéria Prima Processada</b>	<b>10489578</b>	<b>10219888</b>	<b>3%</b>
<b>Perdas Totais (%)</b>	<b>0.47%</b>	<b>0.50%</b>	<b>0.0%</b>
<b>Combustíveis + Perdas (%)</b>	<b>7.57%</b>	<b>7.43%</b>	<b>0.1%</b>
<b>UNIDADES PROCESSUAIS - CARGAS</b>	<b>Mês</b>	<b>Orçamento</b>	<b>Desvio</b>
Destilação Atmosférica	9071123	9469688	-4%
Vácuo I	1386637	1393339	0%
Platforming	899577	1047732	-14%
Produção de H2	37036	36945	0%
Isomax	212140	212782	0%
Hydrobon de Destilados	1748122	1721245	2%
Hydrobon de Go Atmosférico	1652705	1773743	-7%
Hydrobon Go Vácuo	747182	770646	-3%
Vácuo II	2319610	2413251	-4%
Visbreaker	1151719	1247348	-8%
FCC	2159153	2095509	3%
Dess. Gasolina Cracking	850585	848925	0%
Alquilação	224301	218725	3%

**PRODUÇÃO LIQUIDA**



<b>FIABILIDADE</b>	<b>Mês</b>	<b>Orçamento</b>	<b>Desvio</b>
Indicador Global	98.0%	98.0%	0.0%
Indicador Chave	98.0%	98.1%	-0.1%
<b>UTILIDADES</b>	<b>Mês</b>	<b>Orçamento</b>	<b>Desvio</b>
Produção de Vapor (ton)	3277310	3430410	-4%
Produção de E. Eléctrica (MWh)	337501	341537	-1%
Aquisição de E. Eléctrica (MWh)	34683	20955	66%
Venda de E. Eléctrica (MWh)	2464	2406	2%
Aquisição de Água Bruta (m <sub>3</sub> )	4281450	4993200	-14%

**Gráfico 46 – Balanço de actividade do ano de 2007 da Refinaria de Sines**

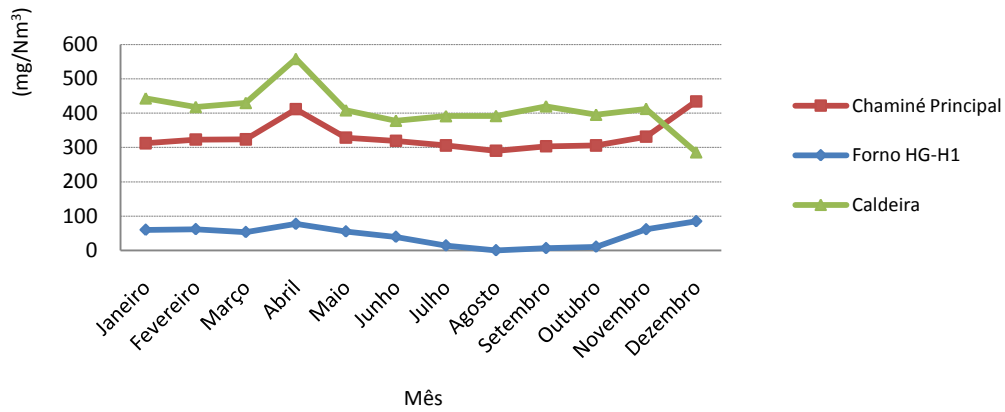


Gráfico 47 – Emissões mensais de NO<sub>x</sub>

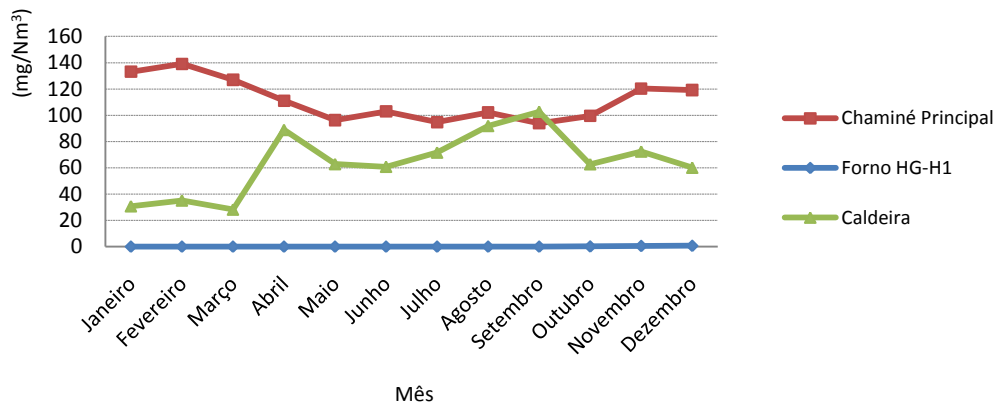


Gráfico 48 – Emissões mensais de Partículas

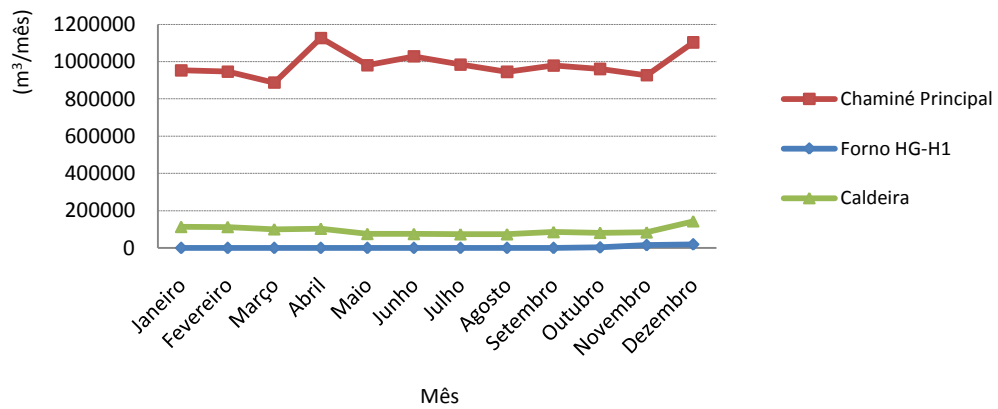
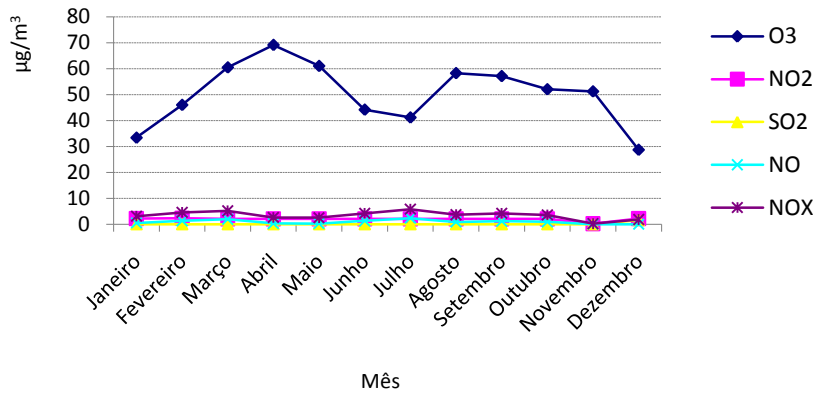


Gráfico 49 – Caudais mensais de Fumos



**Gráfico 50** – Emissões mensais de poluentes medidas na EMMC, referentes ao ano de 2007



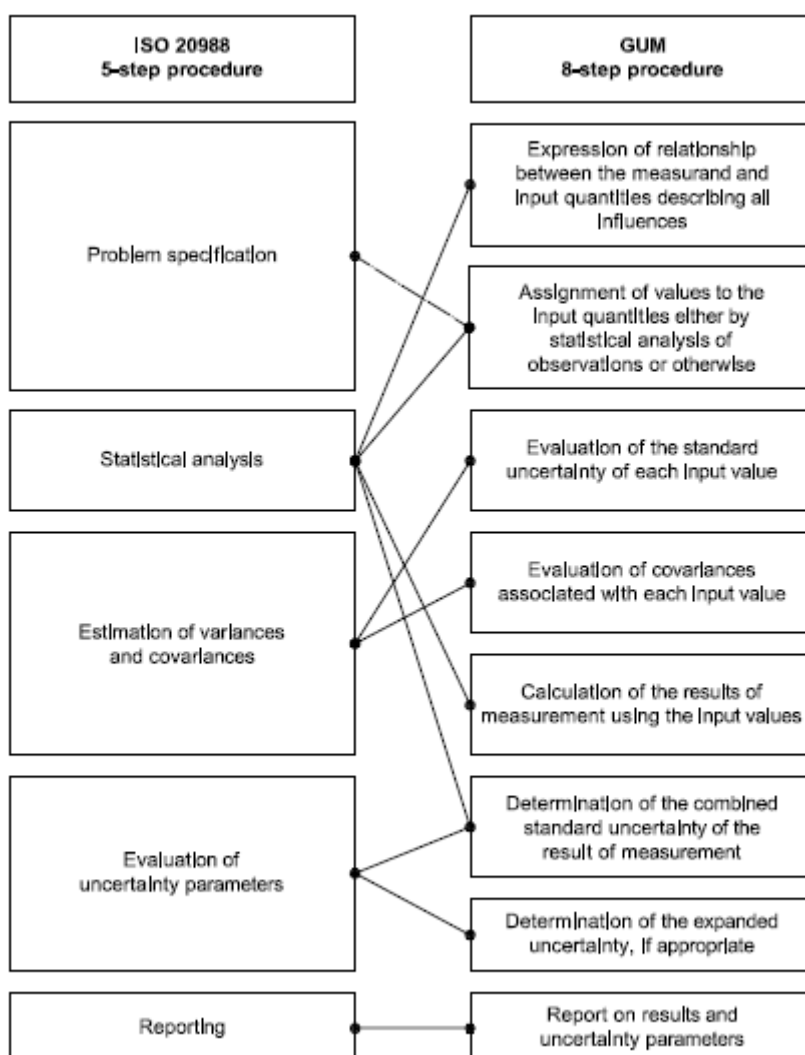
## 7. A Incerteza

### 7.1 Introdução

Quando todas as componentes de erro forem eliminadas, ou as correcções apropriadas forem feitas, ainda resta uma incerteza estatística associada ao resultado obtido, isto é, ainda restam dúvidas com que certeza o resultado da medição representa o valor da grandeza que está a ser medida.

A validação de um resultado, como suporte à decisão, é impossível sem o conhecimento da incerteza associada ao próprio resultado. É a magnitude da incerteza que define a qualidade do resultado analítico.

A avaliação da incerteza pode ser feita utilizando uma aproximação indirecta (GUM) ou através de uma aproximação directa (ISO 20988), conforme se mostra na figura 23.



**Figura 23** – Processo de estimativa da incerteza comparativo entre os 5 passos da ISO 20988 (lado esquerdo) e os 8 passos do GUM (lado direito). Fonte ISO 20988:2007



### 7.1.1 Incerteza da medição

Incerteza da medição é definida como um "parâmetro associado com o resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos à mensuranda".

O parâmetro de incerteza adequado pode ser calculado a partir da incerteza padrão (combinada)  $u(y)$  de um resultado de medição  $y$  que origina a incerteza expandida  $U_p(y)$  de um resultado de medição  $y$  sobre um determinado nível de cobertura  $p$ .

A incerteza padrão (combinada)  $u(y)$  de um resultado de medição de  $y$  é a raiz quadrada positiva de uma estimativa da variância  $var(Y)$  da população de possíveis resultados de medição  $Y$  que poderiam ser razoavelmente atribuídos à mesma mensuranda pela replicação independente da medição. Assim, uma tarefa básica na estimativa da incerteza é fornecer uma estimativa da variância  $var(Y)$  da população de possíveis resultados de medição de  $Y$ .

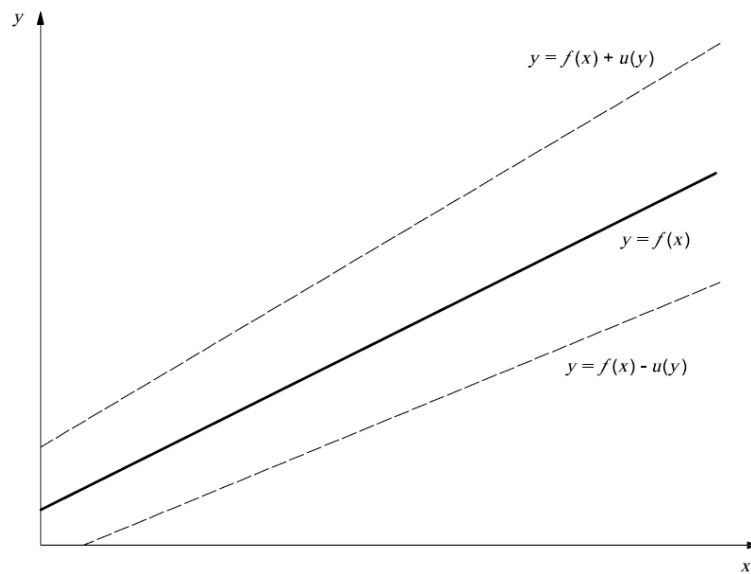
A incerteza expandida  $U_p(y)$  descreve um intervalo  $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$  sobre um resultado específico de medição  $y$ , que se espera que abranja uma grande fracção  $p$  dos resultados possíveis que poderiam ser razoavelmente atribuídos à mesma mensuranda por replicação independente da medição. Para uma determinada probabilidade de cobertura  $p$ , a correspondente incerteza expandida  $U_p(y)$  é obtida como um múltiplo da incerteza padrão (combinada)  $u(y)$ . Isso implica uma distribuição Gaussiana de resultados possíveis de medição sobre o único mas desconhecido valor da mensuranda.

O entendimento comum de um intervalo de incerteza  $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$  é o facto de uma estimativa caracterizar a gama de valores dentro do qual o verdadeiro valor da mensuranda se encontra (ver ISO / IEC Guia 98:1995, 2.2.4), ou seja, dentro do qual o valor da mensuranda se acredita estar, confiavelmente. A probabilidade de cobertura  $p$ , descreve o grau de convicção de que o verdadeiro valor da mensuranda é coberto pelo intervalo  $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$ . Dada uma determinada incerteza expandida  $U_p(y)$  e um conjunto adequado de dados de entrada, a probabilidade de cobertura  $p$  do intervalo de incerteza  $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$  sobre um resultado da medição observado  $y$  pode ser testada de uma forma robusta. Este método não implica uma distribuição Gaussiana de possíveis resultados da medição sobre o valor desconhecido da mensuranda.

Se necessário, a incerteza padrão combinada  $u(y)$  pode ser descrita como uma função do resultado da medição  $y$ , por exemplo,  $w(y) = u(y) / y = \text{constante}$ .

Uma função de incerteza deste tipo pode estar intimamente ligada a um método modelo de equação  $y = f(x_1, \dots, x_k)$  utilizada para obter resultados de medição de  $y$ .

Este conceito é ilustrado na Figura 24.



**Figura 24** – Método modelo da equação em função da incerteza

Um parâmetro de incerteza obtido pela avaliação de um determinado conjunto de dados de entrada deve ser adequado para prever a incerteza dos resultados de medição futuros obtidos por meio do mesmo método de medição em condições representadas pelos dados de entrada avaliados. Para garantir isso, é essencial fornecer provas de que os dados de entrada avaliados são representativos da aplicação do método de medição, o que irá produzir os resultados para serem qualificados por um parâmetro de incerteza.

### 7.1.2 Correção para efeitos sistemáticos

A correção para efeitos sistemáticos é uma parte integrante de uma medição. Em geral, a correção para efeitos sistemáticos é alcançada através da comparação com uma ou mais normas de referência, por exemplo, na calibração de procedimentos de controlo. Padrões de referência apropriados podem ser fornecidos por materiais de referência certificados ou por métodos de medição de referência certificados. A rastreabilidade dos resultados possíveis de medição pode ser estabelecida por comparação com materiais de referência de unidades SI. Para um método de referência ser considerado um padrão primário de medição não é necessária a comparação com outras normas de referência para o efeito de correção.

Trata-se de uma recomendação geral do GUM [23] que as correções devem ser aplicadas para todos os efeitos sistemáticos reconhecidos significativos (ver ISO / IEC Guia 98:1995, 3.2.4).

Em geral, um procedimento de correção descrito pelo método de documentação pode apresentar um certo grau de imperfeição, por exemplo, devido ao seu carácter estatístico e devido à incerteza dos padrões de referência utilizados para esta finalidade. Como uma expressão da imperfeição de um processo de correção, uma série de resultados corrigidos



das medições, obtidos pelo mesmo sistema de medida pode apresentar um enviesamento (*bias*) residual, que é considerado uma variável aleatória de valor esperado zero. Se uma correcção é aplicada a uma medição por meio de um método modelo de equação utilizada para calcular o resultado de medição, a incerteza da correcção aplicada é tida em conta adequadamente. Se um *bias* não for corrigido, deve ser tido em conta como uma fonte adicional de incerteza.

Em conclusão, para a estimativa da incerteza, é necessário recolher séries de observações que permitam ao utilizador avaliar tanto as variações como os *bias* que ocorrem na utilização do método de medição. Se um *bias* significativo não corrigido não foi tido em conta, a estimativa de medição de incerteza é incompleta.

NOTA: Os termos "efeito", "influência" e "fonte de incerteza" são usados com significado sinónimo nesta Norma Internacional.

### 7.1.3 Fornecimento de dados de entrada

A entrada de dados para a estimativa da incerteza deve ser representativa de todos os efeitos que causam variação ou desvio nos resultados da medição. Dados de entrada apropriados podem ser fornecidos tanto por séries de observações, como por fontes externas, ou por avaliação de peritos. De um ponto de vista prático, a estimativa da incerteza pode ser realizada tanto numa abordagem indirecta como numa abordagem directa. Numa abordagem indirecta, variações e desvios são, numa primeira etapa, avaliadas em separado para as quantidades de entrada  $x_i$  do método modelo de equação  $y = f(x_1, \dots, x_k)$  utilizadas para obter resultados de medição de  $y$ . Para este efeito, estimativas das variâncias e co-variâncias das quantidades de entrada  $x_i$  podem ser dadas por uma avaliação do tipo A, de séries de observações ou por uma avaliação do tipo B baseada na avaliação de peritos. Finalmente, uma soma ponderada das variâncias e co-variâncias prevê a incerteza que se quis estimar.

Numa abordagem directa, as influências dos efeitos dominantes causando variações e desvios do resultado da medição  $y$  são investigados de uma forma agrupada por comparação com um ou mais valores de referência da mensuranda. Os efeitos que não variam numa abordagem directa devem ser tidos em conta separadamente, por exemplo, por uma avaliação tipo B.

Numa abordagem directa, a estimativa da incerteza pode ser muito mais simples do que numa abordagem indirecta.

O foco do GUM está na abordagem indirecta sem excluir a abordagem directa. O método básico de avaliação tipo A descrito pelo GUM exige uma série de observações imparciais da mesma mensuranda inalterada obtida pelo mesmo sistema de medição. Este projecto experimental é chamado amostragem aleatória simples. De um ponto de vista prático, a amostragem aleatória simples requer completa aleatoriedade de todos os efeitos entre



observações repetidas da mesma mensuranda inalterada. A amostragem aleatória simples raramente é realizada em condições de utilização de métodos de medição da qualidade do ar, principalmente devido à possibilidade da presença potencial de desvio não corrigido.

As considerações do GUM relativas a uma avaliação tipo A não são exaustivas.

Há muitas situações que podem ser tratadas por métodos estatísticos diferentes a partir da avaliação base do tipo A descrita pelo GUM (ver ISO / IEC Guia 98:1995, 4.2.8). Nas medições da qualidade do ar, muitas vezes é mais conveniente e favorável fornecer dados de entrada para a estimativa da incerteza em planeamento experimental diferentes da amostragem aleatória simples. Na Norma Internacional, são considerados os seguintes planeamentos experimentais:

- A1: Amostragem aleatória simples;
- A2: Observação repetida de um material de referência por um sistema de medição;
- A3: Observação de diferentes materiais de referência num processo de calibração;
- A4: Observação repetida de materiais de referência diferentes por sistemas de medição idênticos;
- A5: Medições paralelas com um método de medição de referência;
- A6: Medições de dois pares de sistemas de medição idênticos;
- A7: Comparação interlaboratorial de sistemas de medição idênticos;
- A8: Medição paralela de sistemas de medição idênticos.

Os modelos experimentais de tipos A1 a A8 são aplicáveis na abordagem indirecta, bem como na directa, para estimativa da incerteza de métodos de medição da qualidade do ar, compreendendo o seguinte:

- Métodos de medição corrigidos para efeitos sistemáticos por observação (repetida) de material de referência;
- Métodos de medição avaliada pela observação repetida de materiais de referência da mensuranda antes da rotina de aplicação;
- Métodos de medição calibrados por medição paralela com um método de medição de referência;
- Métodos de medição verificada por medição paralela com um método de medição de referência;
- Métodos legais ou outros métodos de medição de referência validados por testes de inter-comparação.

A tabela 11 resume os projectos experimentais considerados nesta Norma Internacional.



**Tabela 11** – Projectos e dados de entrada experimentais

Tipo	Projecto experimental	Tipo de Aplicação	Dados de entrada	
			Aproximação directa	Aproximação indirecta
A1	Amostragem aleatória simples.	Observação repetida baseada na mesma mensuranda (desconhecida) por meio do mesmo sistema de medição.	$y(j)$ com $j=1$ a $N$	$x_i(j)$ com $j=1$ a $N$
A2	Observação repetida de um material de referência por um sistema de medição.	<i>Drift</i> procedimento de controlo aplicado ao sistema de medição.	$y(j)$ com $j=1$ a $N$ $y_R$	$x_i(j)$ com $j=1$ a $N$ $x_{R,i}$
A3	Observação de materiais de referência diferentes num procedimento de calibração.	Procedimento de calibração que fornece pelo menos 3 observações repetidas de cada material de referência.	$x(j)$ com $j=1$ a $N$ $y_R(j)$ com $j=1$ a $N$	$z(j)$ com $j=1$ a $N$ $x_R(j)$ com $j=1$ a $N$
A4	Observação de materiais de referência diferentes por sistemas de medição idênticos.	Validação do método antes da aplicação rotineira que fornece $N$ observações independentes de materiais de referência diferentes.	$x(j)$ com $j=1$ a $N$ $y_R(j)$ com $j=1$ a $N$	$z(j)$ com $j=1$ a $N$ $x_R(j)$ com $j=1$ a $N$
A5 (caso 1)	Medidas paralelas com um método de referência da medida.	Procedimento de calibração que fornece $N$ saídas incorrectas de medidas paralelas com um método de referência da medida.	$x(j)$ com $j=1$ a $N$ $y_R(j)$ com $j=1$ a $N$	$z(j)$ com $j=1$ a $N$ $x_R(j)$ com $j=1$ a $N$
A5 (caso 2)	Medidas paralelas com um método de referência da medida.	Procedimento de verificação que fornece $N$ saídas corrigidas em medidas paralelas com um método de referência da medida.	$y(j)$ com $j=1$ a $N$ $y_R(j)$ com $j=1$ a $N$	$x(j)$ com $j=1$ a $N$ $x_R(j)$ com $j=1$ a $N$
A6	Medidas emparelhadas de dois sistemas de medição idênticos.	Validação de um método de referência da medida. Validação de um método de calibração da medida.	$\{y(1,j);y(2,,j)\}$ com $j=1$ a $N$	$\{x(1,j);x(2,,j)\}$ com $j=1$ a $N$
A7	Comparação inter laboratórios de sistemas de medição idênticos.	Comparação que fornece $N$ observações da mesma mensuranda por $K$ laboratórios usando o mesmo método da medida.	$y(k,j)$ com $j=1$ a $N$ e $k=1$ a $k$	$x(k,j)$ com $j=1$ a $N$ e $k=1$ a $k$
A8	Medida paralela de sistemas de medição idênticos.	Medidas paralelas de $N$ sistemas de medição com $K$ idênticos.	$y(k,j)$ com $j=1$ a $N$ e $k=1$ a $k$	$x(k,j)$ com $j=1$ a $N$ e $k=1$ a $k$



Os projectos experimentais não mencionados na tabela 11 podem ser avaliados também para a estimativa da incerteza, se a sua execução e avaliação estatística forem documentadas com detalhe suficiente.

Os projectos experimentais servem para colectar dados de entrada e serão documentados com detalhe suficiente para avaliar a representatividade dos dados de entrada para os resultados possíveis da medida a ser descrita pelo parâmetro especificado da incerteza. Os resultados da avaliação da representatividade dos dados de entrada serão documentados.

Podem ser fornecidas séries de observações adequadas, por exemplo, por um dos seguintes procedimentos:

- *Quality assurance / Quality control (QA / QC)*, procedimento aplicado repetidamente ao sistema de medição;
- Procedimento de verificação aplicado uma vez ao sistema de medição;
- Procedimento de avaliação aplicado a vários sistemas de medição do mesmo tipo;
- Procedimento de validação, aplicado uma vez a vários sistemas de medição do mesmo tipo;
- Outro teste de desempenho aplicado ao sistema de medição.

Dados de entrada para a estimativa da incerteza também podem ser fornecidos por fontes externas, se esses dados forem baseados em avaliação estatística de séries de observações, tais como, valores aceites e incertezas dos materiais de referência, os valores e as incertezas das constantes dos instrumentos fornecidas pelos relatórios independentes ou valores e incertezas das constantes físicas ou químicas fornecidas pelos manuais (ver ISO / IEC Guia 98:1995, 4.1.3).

Se os dados de entrada não puderem ser fornecidos como séries de observações ou a partir de uma fonte externa, esses dados podem ser obtidos por peritos e avaliados por um método de tipo B.

A aplicabilidade de um parâmetro de incerteza para futuros resultados de medição, obtidos pela avaliação do método de medição depende da representatividade dos dados de entrada. O grau de representatividade alcançado por um conjunto de dados de entrada depende do seguinte:

- Efeitos descritos pelos dados de entrada;
- Tamanho da amostra da série de observações recolhida;
- Incerteza dos padrões de referência aplicada no presente inquérito.

Quanto mais próximo os dados de entrada descreverem todos os efeitos que influenciam a medição, e quanto menor o grau de incerteza dos padrões de referência, melhor é o poder preditivo de um parâmetro incerteza obtido para futuros resultados da medição. Evidentemente, é uma questão importante para testar o poder preditivo de um parâmetro de incerteza, por exemplo, uma outra avaliação independente da incerteza da medição. Para estimar uma



incerteza expandida  $U_{0,95}(y)$  a um nível de confiança de 95%, recomenda-se o fornecimento de uma série de observações compreendendo pelo menos 20 observações de um determinado método de medição. Caso contrário, a aplicabilidade do parâmetro de incerteza obtido não pode ser submetido a um teste significativo.

Para estimar uma incerteza expandida  $U_{0,66}(y)$  a um nível de confiança de 66%, recomenda-se fornecer uma série de observações que inclua, pelo menos, sete aplicações de um determinado método de medição. Caso contrário, a aplicabilidade do parâmetro de incerteza obtido não pode ser submetida a um teste de significância.

#### **7.1.4 Análise estatística**

O objectivo da análise estatística na estimativa da incerteza é fornecer um racional matemático para calcular uma estimativa  $var(Y)$  da variação da população dos resultados possíveis da medida  $Y$  que poderiam razoavelmente ser atribuídos à mesma mensuranda pela replicação independente da medida que foi executada para obter o resultado da medida  $Y$ . Baseado nessa estimativa da variação, a incerteza padrão (combinada)  $u(y)$  do resultado da medida  $y$  é calculada finalmente por  $u(y) = \sqrt{var(Y)}$ .

A tabela 12 exemplifica como estimar, estatisticamente, a incerteza com aproximação directa ou indirecta.



**Tabela 12** – Elementos de estimação da incerteza com aproximação directa e indirecta.

<b>Passo</b>	<b>Elemento</b>	<b>Aproximação directa ISO 20988</b>	<b>Aproximação indirecta (GUM) (EUROLAB)</b>
1	<b>Especificação do problema</b>		
	Projecto Experimental	Um projecto experimental, por exemplo, do tipo A1 ao A8.	Mais do que um projecto experimental, por exemplo, do tipo A1 ao A8.
	Dados de entrada	Valores de referência da mensuranda $y$ numa série de observações (ver 7.3.)	Série de observações de quantidades da entrada $x_i$ ou estimativas $x_i$ e $var(x_i)$ para cada quantidade $x_i$ de entrada. ( ver 7.2.)
	Desvio adicional	$min(\delta Y_j) \leq \delta Y_j \leq max(\delta Y_j)$ , se apropriado.	$min(\delta Y_j) \leq \delta Y_j \leq max(\delta Y_j)$ , se apropriado.
2	<b>Análise estatística</b>		
	Equação modelo do método	$y = f(x_1, x_2, \dots)$ , se disponível	$y = f(x_1, x_2, \dots)$
	Equação modelo estatística	$Y = y + \delta Y$	$Y = f(x_1, x_2, \dots) + \delta Y$
	Equação da variância	$var(Y) = var(y) + var(\delta Y)$ (ver 7.3.)	$var(Y) = c_1^2 var(x_1) + c_2^2 var(x_2) + \dots + 2c_1c_2cov(x_1, x_2) + \dots + var(\delta Y)$ (ver 7.2.)
3	<b>Variâncias e co-variâncias estimadas</b>		
	Tipo A	$var(y) = u^2(y)$ (ver 7.3.)	$var(x_i) = u^2(x_i)$ (ver 7.2.)
	Tipo B	$var(\delta Y) = \dots$ (ver 7.3.)	$var(\delta Y) = \dots$ (ver 7.2.)
	Co-variâncias	(ver 7.3.)	(ver 7.2.)
4	<b>Evolução dos parâmetros da incerteza</b>		
	Incerteza padrão combinada	$u(y) = \sqrt{var(Y)}$	$u(y) = \sqrt{var(Y)}$
	Incerteza expandida	$U_p(y) = k_p(v).u(y)$ (ver 9.2)	$U_p(y) = k_p(v).u(y)$ (ver 9.2)
5	<b>Relatório</b>		



## 7.2 Resumo do método de cálculo da incerteza no resultado da medição utilizando uma aproximação indirecta (GUM)

Embora tenha aparecido em primeiro lugar [24] o cálculo da incerteza utilizando uma aproximação indirecta torna-se difícil dada a sua complexidade. As definições, pressupostos considerados, bem como as ferramentas consideradas para a determinação da incerteza dos resultados das medições são as seguintes:

### 7.2.1 Elementos essenciais para exprimir a incerteza de medição – Definições básicas

#### Equação da medição

O caso de interesse é quando a quantidade  $Y$  medida, chamada **mensuranda**, não é medida directamente, mas é determinada a partir de  $N$  outras quantidades  $x_1, x_2, \dots, x_N$  através de uma relação funcional  $f$ , muitas vezes chamada de **equação da medição**:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (1)$$

Entre as quantidades  $X_i$  estão incluídas correcções (ou factores de correcção), bem como as quantidades que tenham em conta outras fontes de variabilidade, tais como diferentes observadores, instrumentos, amostras, laboratórios, e horários em que as observações são feitas (por exemplo, diferentes dias). Assim, a função  $f$  da equação (1), deve expressar não simplesmente uma lei física, mas sim um processo de medição, em particular, deve conter todas as quantidades que podem contribuir para uma incerteza significativa do resultado da medição.

Uma estimativa da mensuranda ou da quantidade produzida  $Y$ , representada por  $y$ , é obtida a partir da equação (1) usando estimativas de entrada  $x_1, x_2, \dots, x_N$  para os valores das  $N$  quantidades  $X_1, X_2, \dots, X_N$ . Assim, a estimativa de saída  $y$ , que é o resultado da medição, é dada por:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (2)$$

Por exemplo, como assinalado no Guia ISO, se uma diferença de potencial  $V$  é aplicada aos terminais de uma resistência  $R_0$  dependente da temperatura, à temperatura definida  $t_0$ , e um coeficiente de temperatura linear da resistência  $b$ , a potência  $P$  (a mensuranda) dissipada pela resistência, à temperatura  $t$  depende de  $V, R_0, b$ , e  $t$ , de acordo com

$$P = f(V, R_0, b, t) = V^2/R_0[1+b(t-t_0)] \quad (3)$$



## 7.2.2 Classificação dos componentes de incerteza

A incerteza do resultado da medição  $y$  decorre das incertezas  $u(x_i)$  (ou  $u_i$ ) da estimativa de entrada  $x_i$  que entra na equação (2). Assim, no exemplo da equação (3), a incerteza do valor estimado da potência  $P$  decorre das incertezas dos valores estimados da diferença de potencial  $V$ , da resistência  $R_0$ , do coeficiente de resistência de temperatura  $b$ , e da temperatura  $t$ . Em geral, os componentes de incerteza podem ser classificados de acordo com o **método** utilizado para as avaliar.

### Avaliação Tipo A

Método de avaliação da incerteza pela **análise estatística** de séries de observações.

### Avaliação Tipo B

Método de avaliação da incerteza por **outros meios que não a análise estatística** de séries de observações, por exemplo por estimativa realizada por operador experiente.

## 7.2.3 Representação dos componentes da incerteza

### Incerteza Padrão

Cada componente de incerteza, avaliada, é representado por uma estimativa de desvio padrão, denominada **incerteza padrão** com símbolo  $u_i$ , e igual à raiz quadrada positiva da variância estimada.

#### Incerteza Padrão: Tipo A

Um componente de incerteza obtido por uma avaliação do tipo A é representado por um desvio padrão estimado estatisticamente  $s_i$ , igual à raiz quadrada positiva da variância estimada estatisticamente  $s_i^2$ , e o número de graus de liberdade associados  $\nu_i$ . Para um tal componente a incerteza padrão é  $u_i = s_i$ .

#### Incerteza Padrão: Tipo B

De maneira similar, um componente de incerteza obtido por uma avaliação do tipo B é representado por uma quantidade  $u_j$ , que pode ser considerada uma aproximação ao desvio padrão correspondente; é igual à raiz quadrada positiva de  $u_j^2$ , que pode ser considerada uma aproximação da variância correspondente e que é obtida a partir de uma distribuição de probabilidade assumida e baseada em toda a informação disponível. Uma vez que a quantidade  $u_j^2$  é tratada como uma variância e  $u_j$  como um desvio padrão, para um tal componente da incerteza padrão é simplesmente  $u_j$ .



## 7.2.4 Avaliação de componentes de incerteza: Tipo A

Uma avaliação do Tipo A da incerteza padrão pode ser baseada em qualquer método estatístico válido para o tratamento de dados. Exemplos disso são o cálculo do desvio padrão da média de uma série de observações independentes, utilizando o método dos mínimos quadrados para ajustar uma curva de dados, a fim de estimar os parâmetros da curva e os seus desvios padrão, e realizar uma análise de variância (ANOVA), a fim de identificar e quantificar os efeitos aleatórios, em certos tipos de medições.

### A média e desvio padrão

Como exemplo de uma avaliação do tipo A, considera-se uma quantidade de entrada  $X_i$  cujo valor é estimado a partir de  $n$  observações independentes  $X_{i,k}$  de  $X_i$  obtidas nas mesmas condições de medição. Neste caso, a estimativa de entrada  $x_i$  é, normalmente, a **média da amostra**

$$x_i = \bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k} \quad (4)$$

e a incerteza padrão  $u(x_i)$  a ser associada com  $x_i$  é o **desvio padrão da média** estimado

$$u(x_i) = s(\bar{X}_i)$$

$$= \left( \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2 \right)^{1/2} \quad (5)$$

## 7.2.5 Avaliação de componentes de incerteza: Tipo B

Uma avaliação de tipo B da incerteza padrão é geralmente efectuada com base científica usando todas as informações pertinentes disponíveis, que podem incluir:

- dados das medições anteriores,
- experiência com, ou conhecimentos gerais, do comportamento e propriedades dos materiais e instrumentos relevantes,
- especificações do fabricante,
- dados fornecidos na calibragem e outros relatórios, e
- incertezas atribuídas a dados de referência extraídos dos manuais.

Abaixo estão alguns exemplos de avaliações do tipo B em situações diferentes, dependendo das informações disponíveis e os pressupostos do experimentador. De um modo geral, a incerteza é obtida a partir de uma fonte externa, ou obtida a partir de uma distribuição assumida.



## 7.2.6 A incerteza obtida a partir de uma fonte externa

- **Múltiplos de um desvio padrão**

**Procedimento:** Converter uma incerteza citada num manual, especificações do fabricante, certificado de calibração, etc, declarou-se um múltiplo de um desvio padrão estimado para uma incerteza padrão, dividindo a incerteza citada pelo multiplicador.

- **Intervalo de confiança**

**Procedimento:** Converter uma incerteza citada num manual, especificações do fabricante, certificado de calibração, etc, que define um "intervalo de confiança" com um determinado nível de confiança, tal como 95% ou 99%, para uma incerteza padrão, tratando a incerteza citada como se tivesse utilizado uma probabilidade de distribuição normal para o calcular (salvo indicação em contrário) e dividindo-o pelo factor apropriado para essa distribuição. Esses factores são 1,960 e 2,576 para os dois níveis de confiança dados.

## 7.2.7 A incerteza obtida a partir de uma distribuição assumida

- **Distribuição normal: "1 de 2"**

**Procedimento:** Modelo de entrada da quantidade em causa por uma probabilidade de distribuição normal e estimar um limite inferior e superior  $a_-$  e  $a_+$  tal que o melhor valor estimado da quantidade entrada é  $(a_+ + a_-) / 2$  (ou seja, o centro dos limites), e há 1 hipótese de 2 (ou seja, uma probabilidade 50%) que o valor da quantidade reside no intervalo de  $um a_-$  para  $um a_+$ . Então  $u_j$  é aproximadamente cerca de  $1,48a$ , onde  $a = (a_+ - a_-) / 2$  é a meia largura do intervalo.

- **Distribuição normal: "2 de 3"**

**Procedimento:** Modelo de entrada da quantidade em causa por uma probabilidade de distribuição normal e estimar um limite inferior e superior  $a_-$  e  $a_+$  tal que o melhor valor estimado da quantidade entrada é  $(a_+ + a_-) / 2$  (ou seja, o centro dos limites), e existem 2 hipóteses de 3 (ou seja, uma probabilidade 67%) que o valor da quantidade reside no intervalo de  $um a_-$  para  $um a_+$ . Então  $u_j$  é aproximadamente  $a$ , onde  $a = (a_+ + a_-) / 2$  é a meia largura do intervalo.

- **Distribuição normal: "99,73%"**

**Procedimento:** Se a quantidade em causa é modelado por uma probabilidade de distribuição normal, não existem limites finitos que contenham 100% de seus valores possíveis. No entanto, mais e menos 3 desvios-padrão sobre a média de uma distribuição normal correspondem a 99,73% dos limites. Assim, se  $um$  dos limites  $a_-$  e  $um a_+$  de uma quantidade normalmente distribuída com média  $(a_+ + a_-) / 2$  são considerados a conter "quase todos" os valores



possíveis da quantidade, ou seja, cerca de 99,73% deles, então  $u_j$  é aproximadamente  $a / 3$ , onde  $a = (a_+ + a_-) / 2$  é a meia largura do intervalo.

- **Distribuição rectangular**

**Procedimento:** Estimativa dos limites inferior e superior  $a_-$  e um  $a_+$  para o valor da contribuição da quantidade em questão tal que a probabilidade de o valor estar no intervalo entre um  $a_-$  e um  $a_+$  é, para todos os efeitos práticos, 100%. Desde que não haja informações contraditórias, tratam a quantidade como seja igualmente provável do seu valor estar contido em qualquer lugar dentro do intervalo de um  $a_-$  para um  $a_+$ , isto é, para um modelo uniforme de (ou seja, rectangular) probabilidade de distribuição. A melhor estimativa do valor da quantidade é, então,  $(a_+ + a_-) / 2$  com  $u_j = a$  dividida pela raiz quadrada de 3, onde  $a = (a_+ - a_-) / 2$  é a meia largura do intervalo.

- **Distribuição triangular**

A distribuição rectangular é um modelo padrão razoável, na ausência de qualquer outra informação. Mas, se é sabido que os valores da quantidade em causa perto do centro, dos limites são mais susceptíveis do que valores próximos dos limites, uma distribuição normal, ou, por simplicidade, uma distribuição triangular, pode ser um modelo melhor.

**Procedimento:** Estimativa dos limites inferior e superior,  $a_-$  e um  $a_+$  para o valor de entrada da quantidade em questão tal que a probabilidade de o valor estar no intervalo de um  $a_-$  para um  $a_+$  é, para todos os efeitos práticos, 100%. Desde que não haja informações contraditórias, para um modelo triangular de probabilidade de distribuição, a melhor estimativa do valor da quantidade é, então,  $(a_+ + a_-) / 2$  com  $u_j = a$  dividido pela raiz quadrada de 6, onde  $a = (a_+ - a_-) / 2$  é a meia largura do intervalo.

### 7.2.8 Ilustração esquemática de distribuições de probabilidades

A figura 25 mostra esquematicamente as três distribuições acima descritas: normal, rectangular e triangular. Em números, a expectativa é  $\mu_i$  ou a média esperada da distribuição, e as áreas sombreadas representam  $\pm$  uma incerteza padrão  $u$  sobre a média. Para uma distribuição normal,  $\pm u$  engloba cerca de 68% da distribuição, para uma distribuição uniforme,  $\pm u$  engloba cerca de 58% da distribuição, e para uma distribuição triangular,  $\pm u$  engloba cerca de 65% da distribuição.

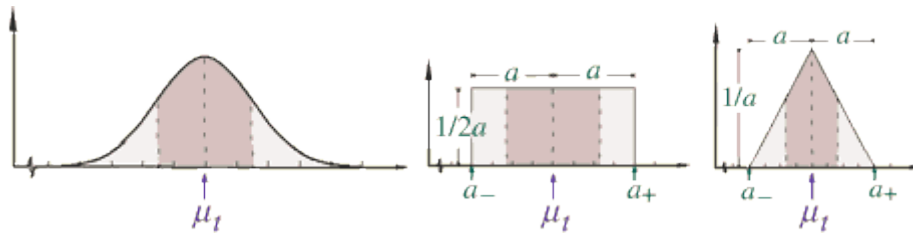


Figura 25 – Distribuição de probabilidades para uma avaliação de componentes da incerteza tipo B

## 7.2.9 Combinando os componentes da incerteza

### Cálculo da incerteza padrão combinada

A **incerteza padrão combinada** do resultado da medição  $y$ , designado por  $u_c(y)$  e usado para representar o desvio padrão estimado do resultado, é a raiz quadrada positiva da variância estimada  $u_c^2(y)$ , obtido a partir de

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (6)$$

A equação (6) é baseada numa aproximação a uma série Taylor de primeira ordem da equação de medição  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ , dado na equação (1) e está convenientemente referida como a lei de propagação de incerteza. As derivadas parciais de  $f$  em relação a  $X_i$  (muitas vezes referido como *coeficientes de sensibilidade*) são iguais às derivadas parciais de  $f$  em relação a  $X_i$  avaliados em que  $X_i = x_i$ ;  $u(x_i)$  é a incerteza padrão associada à estimativa de entrada  $x_i$ ; e  $u(x_i, x_j)$  é a co-variância estimada associada com  $x_i$  e  $x_j$ .

### Formulários simplificados

A equação (6) muitas vezes reduz-se a um simples formulário em casos de interesse prático. Por exemplo, se as estimativas de entrada  $x_i$  das quantidades de entrada  $X_i$  podem ser consideradas não correlacionadas, então o segundo termo desaparece. Além disso, se a entrada e as estimativas são não correlacionadas a equação de medição é uma das duas seguintes formas, então a equação (6) torna-se ainda mais simples.

### Equação da medição:

A soma das quantidades  $X_i$  multiplicada por *uma* constante  $a_i$ .

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_N X_N$$



### Resultado da medição:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots a_Nx_N$$

### Incerteza padrão combinada:

$$u_c^2(y) = a_1^2 u^2(x_1) + a_2^2 u^2(x_2) + \dots a_N^2 u^2(x_N)$$

### Equação da medição:

O produto das quantidades  $X_i$ , elevado aos expoentes  $a$ ,  $b$ , ...,  $p$ , multiplicado por uma constante  $A$ .

$$Y = AX_1^a X_2^b \dots X_N^p$$

### Resultado da medição:

$$y = Ax_1^a x_2^b \dots x_N^p$$

### Incerteza padrão combinada:

$$u_{c,r}^2(y) = a^2 u_r^2(x_1) + b^2 u_r^2(x_2) + \dots p^2 u_r^2(x_N)$$

Aqui  $u_r(x_i)$  é o **padrão relativo da incerteza**  $x_i$  e é definido por  $u_r(x_i) = u(x_i) / |x_i|$ , onde  $|x_i|$  é o valor absoluto de  $x_i$  e  $x_i$  não é igual a zero; e  $u_{c,r}(y)$  é a **incerteza padrão relativa combinada** de  $y$  e é definida por  $u_{c,r}(y) = u_c(y) / |y|$ , onde  $|y|$  é o valor absoluto de  $y$  e  $y$  não é igual a zero.

### Significado de incerteza

Se a probabilidade de distribuição caracterizada pelo resultado da medição  $y$  e sua incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  é aproximadamente normal (Gaussiana), e  $u_c(y)$  é uma estimativa fiável do desvio-padrão de  $y$ , então o intervalo  $y \pm u_c(y)$  para  $y \pm u_c(y)$  está previsto abranger cerca de 68% da distribuição dos valores que possam ser razoavelmente atribuídos ao valor da quantidade  $Y$  de que  $y$  é uma estimativa. Isto implica que, se acredita com um nível de confiança aproximado de 68%, que  $Y$  é superior ou igual a  $y - u_c(y)$ , e é inferior ou igual a  $y + u_c(y)$ , que é comumente escrito como  $Y = y \pm u_c(y)$ .



## 7.2.10 Incerteza expandida e factor de cobertura

### Incerteza expandida

Embora a incerteza padrão combinada  $u_c$  seja usada para expressar a incerteza de muitos resultados das medições, para alguns comerciais, industriais, aplicações e regulamentos (por exemplo, quando a saúde e a segurança estão em causa), o que é muitas vezes necessário é uma medida de incerteza que defina um intervalo sobre o resultado da medição  $y$  dentro do qual o valor da mensuranda  $Y$  pode ser seguramente posicionado correctamente. A medida de incerteza destinada a cumprir este requisito é considerada **incerteza expandida**, designada pelo símbolo  $U$ , e é obtida pela multiplicação  $u_c(y)$  por um **factor de cobertura**, designado pelo símbolo  $k$ . Assim,  $U = ku_c(y)$ , é confiável acreditar que  $Y$  é maior ou igual a  $y - U$ , e é inferior ou igual a  $y + U$ , que é comumente escrito como  $Y = y \pm U$ .

### Incerteza expandida relativa

Em analogia com a incerteza padrão relativa  $u_r$  e a incerteza padrão combinada relativa  $u_{c,r}$  acima definidas no âmbito dos formulários simplificados da equação (6), a **incerteza expandida relativa** de um resultado de medição  $y$  é  $U_r = U / |y|$ ,  $y$  não igual a zero.

### Factor de Cobertura

Ao escolher um valor para o factor de cobertura,  $k$ , vários aspectos devem ser tomados em consideração, incluindo:

- O nível de confiança exigido
- Algum conhecimento das distribuições
- Algum conhecimento do número de valores usados na estimativa dos efeitos aleatórios

Para a maioria dos fins recomenda-se que  $k$  seja igual a 2, porque à medida que  $n$  tende para infinito a curva de distribuição normal é simétrica e com um nível de confiança de 95%. Contudo, este valor de  $k$  pode ser insuficiente quando a incerteza combinada é baseada em observações estatísticas com relativamente poucos graus de liberdade (menos de cerca de 6). A escolha de  $k$  depende então do efectivo número de graus de liberdade.

Quando a incerteza padrão combinada é dominada por uma única contribuição com menos do que seis graus de liberdade, recomenda-se que  $k$  seja igual ao valor do *t-Student* para o número de graus de liberdade associados a essa contribuição e para o nível de confiança requerido (normalmente 95%). A Tabela 13 dá uma curta lista de valores de  $t$ .



**Tabela 13** – Factor de cobertura  $k = t(p, \nu)$  em função da probabilidade  $p$  e o número de graus de liberdade  $\nu$  obtido para uma distribuição *t Student*

$\nu$	$k$		
	$p = 90\%$	$p = 95 \%$	$p = 99\%$
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
12	1,78	2,18	3,05
14	1,76	2,14	2,98
16	1,75	2,12	2,92
18	1,73	2,10	2,88
20	1,72	2,09	2,85
30	1,70	2,09	2,75
$\infty$	1,645	1,96	2,58

Resumindo, o valor do factor de cobertura  $k$  é escolhido em função do nível de confiança desejado a ser associado com o intervalo definido por  $U = ku_c$ . Tipicamente,  $k$  está no intervalo 2 a 3. Quando a distribuição normal é aplicável e  $u_c$  é uma estimativa fiável do desvio-padrão de  $y$ ,  $U = 2u_c$  (isto é,  $k = 2$ ), define um intervalo com um nível de confiança de cerca de 95%, e  $U = 3u_c$  (ou seja,  $k = 3$ ), define um intervalo com um nível de confiança superior a 99%.

### 7.3 Resumo do método de cálculo da incerteza no resultado da medição utilizando uma aproximação directa (ISO 20988)

O foco desta Norma Internacional [25] é sobre a forma de atribuição de parâmetros de incerteza adequados a resultados de medição obtidos por métodos de medição da qualidade do ar. Para este fim, considera-se que a estimativa da incerteza é um procedimento que consiste em cinco

passos:

- Especificação do problema;
- Análise estatística;
- Estimativas de variâncias e co-variâncias;
- Avaliação de parâmetros de incerteza; e
- Relatórios.



Os principais objectivos da especificação do problema como um primeiro passo separado são:

- Identificar as questões a serem respondidas, e
- Fornecer dados a serem avaliados.

A partir de uma boa especificação do problema, esta Norma Internacional fornece orientações para análise estatística e avaliação de métodos que são aplicáveis sem conhecimentos matemáticos. A especificação do problema exige conhecimentos de aspectos técnicos da medida considerada e pelo menos uma compreensão básica do conceito geral de estatística da estimativa da incerteza descrita pelo GUM.

### 7.3.1 Especificação do problema

#### Objectivos

O objectivo da especificação do problema é identificar a estimação da incerteza na:

- Medição a ser considerada,
- O parâmetro da incerteza requerido,
- Os dados de entrada a ser avaliados, e
- Os efeitos não descritos por dados de entrada.

#### Medição

A medição deve ser especificada (pelo menos) em termos de

- Mensuranda,
- Método de medição
- Equação modelo  $y = f(x_1, \dots, x_k)$ , se os resultados das medições  $y$  são calculados a partir de observações ou também são conhecidas as quantidades  $x_i$ , e
- Destinados à aplicação do método de medição.

A mensuranda deve ser especificada de tal forma que exiba um valor desconhecido, mas único,  $\mu$  pelo menos para o período de tempo necessário para realizar uma única medição.

A mensuranda é a quantidade física a ser atribuído um valor numérico e uma unidade de medição por meio da medição especificada. Além disso, a mensuranda deve ser especificada de tal forma que ela possa ser submetida, pelo menos em princípio, a mais do que uma única medição. Isso é mais importante para o fornecimento de dados para estimar a incerteza, do que para a execução de uma rotina de um método de medição considerado. Na qualidade do ar, o valor da mensuranda pode mudar em função do tempo e do espaço.

O método de medição deve ser completamente especificado, por exemplo, por

- Procedimento aplicável, por exemplo, o procedimento normal de funcionamento (SOP);
- Tipo de aplicação (por exemplo, na vigilância de rotina das emissões de fontes estacionárias, na vigilância de rotina das atmosferas trabalho, na rotina de monitorização do



ar ambiente, ou como padrão de referência de um laboratório);

- Condições ambientais da aplicação (por exemplo, as variações nas condições ambientais),  
e
- As condições de controlo (por exemplo, para a calibração).

Muitas vezes, descrições adequadas estão disponíveis com a parte da documentação do método.

Informação adicional sobre o método de medição pode ser fornecida, por exemplo, sobre os efeitos que provoca variações e parcialidade na aplicação considerada.

### **Parâmetros da incerteza**

O parâmetro da incerteza exigido deve ser especificado. O parâmetro da incerteza deve ser fornecido e especificada para uma população de resultados de medição de  $y$  que pode ser uma das seguintes quantidades:

- Incerteza padrão (combinada)  $u(y)$  em unidades de  $y_i$
- Incerteza padrão relativa  $w(y)$ ;
- Incerteza expandida  $U_p(y)$  sobre um determinado nível de cobertura  $p$  em unidades de  $y$ ;
- Incerteza expandida relativa  $W_p(y)$  sobre um determinado nível de cobertura  $p$ .

A estimativa da incerteza pode ser simplificada consideravelmente, se é aplicável um parâmetro comum da incerteza a um determinado intervalo de valores  $y$  do resultado da medição.

## **7.3.2 Entrada de dados**

### **Geral**

Pelo menos as seguintes informações sobre a estimativa de entrada de dados de incerteza devem ser descritos:

- A abordagem utilizada para investigar a variação e o desvio ocorrido na utilização do método de medição;
- O projecto experimental (s) utilizada para recolher uma série de observações;
- A série de observações a serem avaliados;
- A representatividade da série de observações fornecidas como dados de entrada.

A abordagem utilizada para investigar as variações e preconceitos pode ser tanto uma abordagem indirecta ou de uma abordagem directa.

Numa abordagem directa, os dados são obtidos num único desenho experimental que fornece informações sobre desvios e preconceitos por comparação com um ou mais valores de referência da mensuranda.



Numa abordagem indirecta, são dados obtidos em diferentes modelos experimentais para as diferentes entradas  $x_i$  quantidades da equação modelo  $y = f(x_1, \dots, x_k)$  utilizada para calcular o resultado da medição  $y$ .

### **Avaliação da representatividade**

Para a série de observações fornecidas como dados de entrada, será avaliado nos dados recolhidos

- a) o método de medida foi operado de acordo com o mesmo procedimento para o padrão na aplicação pretendida;
- b) as condições ambientais cobriram pelo menos a escala de variação esperada ocorrida na aplicação pretendida do método de medida;
- c) as condições de controlo do método de medida eram as mesmas que na aplicação pretendida;
- d) se apropriado, os padrões da referência usados para corrigir o método de medida eram da mesma qualidade que aqueles aplicados no uso pretendido;
- e) que todas as partes do método de medida foram sujeitadas a um projecto experimental separadamente e fornecem a série considerada das observações; e
- f) se apropriado, operação do método da medida por laboratórios diferentes foi avaliado em um projecto experimental.

Se as indicações a) a f) forem cumpridas apropriadamente, as séries fornecidas das observações são consideradas representativas para a estimação especificada da incerteza. A indicação d) aplica-se aos métodos de medida que requerem a correcção para efeitos sistemáticos. A indicação f) aplica-se, se o parâmetro da incerteza descrever os resultados da medida obtidos por laboratórios diferentes na aplicação do método especificado da medida. Se uma ou mais das indicações a) a f) não forem todas cumpridas apropriadamente, a entrada adicional terá de fornecer dados representativos. Os dados de entrada adicionais podem ser fornecidos pela provisão de uma série mais apropriada de observações, ou pelo julgamento de perito.

### **Efeitos não descritos pela série de observações**

Se um efeito que causa variações ou polarização não for descrito numa maneira representativa por uma série de observações, embora se espere influenciar resultados possíveis da medida, este efeito será descrito separadamente, por exemplo: por um  $\delta Y_j$  adicional do desvio do resultado da medida.

Os valores numéricos de um desvio adicional serão avaliados pelo julgamento de perito. A tarefa básica deste julgamento de perito é a provisão de uma estimativa da escala máxima do desvio [ $\min(\delta Y_j) \leq \delta Y_j \leq \max(\delta Y_j)$ ]. Esta informação é necessária para fornecer uma estimativa



da variação do desvio  $\delta Y_j$ ,  $var(\delta Y_j)$ . Uma avaliação tipo B deve somente suplementar uma avaliação tipo A.

Em vez de estimar o valor máximo, o máximo ( $\delta Y_j$ ), de um potencial do desvio  $\delta Y_j$  directamente, pode às vezes ser mais conveniente estimá-lo indirectamente por meio da equação (1):

$$\max(\delta Y_j) = c_j \max(\delta X_j) \quad (1)$$

No último caso, o  $\delta X_j$  designa um desvio potencial do  $x_j$  considerado da quantidade de influência de um valor de referência especificado, e o  $c_j$  o coeficiente da sensibilidade do método de medida com respeito às mudanças dessa quantidade de influência.

Um desvio adicional  $\delta Y_j$  pode ser negligenciado, se a estimativa correspondente da variação  $var(\delta Y_j)$  contribuir menos de 5% à estimativa da variação  $var(Y)$  usada na estimativa da incerteza.

## Análise estatística

### Objectivos

O objectivo da análise estatística na estimação da incerteza é fornecer um racional matemático para calcular uma estimativa  $var(Y)$  da variação da população dos resultados possíveis da medida  $Y$  que poderiam razoavelmente ser atribuídos à mesma mensuranda pela replicação independente da medida que foi executada para obter o resultado da medida  $Y$ . Baseado nessa estimativa da variação, a incerteza padrão (combinada)  $u(y)$  do resultado da medida  $y$  é calculada finalmente por  $u(y) = \sqrt{var(Y)}$ .

### Aproximação directa

Numa aproximação directa, a variação e a polarização dos resultados da medida  $y$  são avaliadas directamente numa maneira engendrada num único projecto experimental, por exemplo, dos tipos A1 ao A8. Os dados de entrada são as únicas séries de observações e são os valores de referência correspondentes. Se necessário, o  $\delta Y_j$  adicional dos desvios causados pelos efeitos não representados na série dos resultados da medida é avaliado pelo julgamento perito. Nestas circunstâncias, a equação modelo estatística para a estimação da incerteza é dada pela equação abaixo:

$$Y = y + \sum_{j=1}^M \delta Y_j \quad (2)$$

onde



- $Y$  é um resultado possível da medida;  
 $y$  é um resultado da medida fornecido como dados de entrada;  
 $\delta Y_j$  é um desvio adicional do resultado da medida  $y$  não representado pela série de resultados da medida;  
 $M$  é o número dos desvios adicionais a ser avaliados por uma avaliação do tipo B.

$$var(Y) = var(y) + \sum_{j=1}^M var(\delta Y_j) \quad (3)$$

onde

- $var(Y)$  É a estimativa da variação de resultados possíveis da medida  $Y$ ;  
 $var(y)$  É uma estimativa da variação da série dos resultados da medida  $y$   
 $var(\delta Y_j)$  É uma estimativa da variação do desvio adicional  $\delta Y_j$  obtido por uma avaliação do Tipo B.

### Validade estatística

A validade estatística da estimativa da variância  $var(Y)$ , ou a norma de incerteza correspondente  $u(y) = \sqrt{var(Y)}$ , obtida de acordo com 7.2 ou 7.3 é descrita por um número efectivo de graus de liberdade  $\nu_{eff}$ . Em geral, o número efectivo de graus de liberdade  $\nu_{eff}$  da estimativa da variância  $var(Y)$  pode ser obtido pela equação por *Welch - Satterthwaite* (4a) para uma abordagem indirecta e através da equação (4b) para uma abordagem directa:

$$\nu_{eff} = \frac{var^2(Y)}{\sum_{i=1}^K \frac{c_i^4 var^2(x_i)}{\nu_i} + \sum_{j=1}^M \frac{var^2(\delta Y_j)}{\nu_j}} \quad (4a)$$

$$\nu_{eff} = \frac{var^2(Y)}{\frac{var^2(y)}{\nu_y} + \sum_{j=1}^M \frac{var^2(\delta Y_j)}{\nu_j}} \quad (4b)$$

onde

- $\nu_{eff}$  é o número efectivo de graus de liberdade atribuído à estimativa da variância  $var(Y)$ ;  
 $\nu_i$  é o número (efectivo) de graus de liberdade atribuído à estimativa da variância  $var(x_i)$ ;  
 $\nu_j$  é o número (efectivo) de graus de liberdade atribuído à estimativa da variância  $var(\delta Y_j)$ .



Se desvios  $\delta Y_j$  adicionais não descritos por uma série de observações fornecerem contribuições insignificantes para a estimativa da variância  $var(Y)$ , estas podem ser negligenciadas na equação (4a) e na equação (4b), respectivamente.

Valores não inteiros obtidos para  $\nu_{eff}$  devem ser arredondados para baixo para o próximo valor inteiro.

Por vezes, a estrutura geral de uma estimativa da variância obtida pela avaliação de um conjunto de dados  $x(j)$  com  $j = 1$  a  $N$  pode ser dada pela equação (5)

$$var(x) = s^2(x) + u_B^2 \quad (5)$$

onde  $s(x)$  é o desvio padrão experimental e  $u_B$  é o termo 9. Neste caso, o número efectivo de graus de liberdade  $\nu$  atribuído à estimativa da variância  $var(x)$  pode ser obtido em boa aproximação como se segue:

- pelo número de observações independentes utilizados para calcular  $s(x)$ , se a contribuição do desvio padrão  $s(x)$  para a estimativa da variância  $var(x)$  é, pelo menos, 50%, ou seja, se  $s^2(x)/var(x) \geq 0,5$ ;
- pelo número de dados independentes utilizados para estimar o *bias*  $u_B$ , se a contribuição do *bias*  $u_B$  para a estimativa da variância  $var(x)$  for, pelo menos, 50%, ou seja, se  $u_B^2(x)/var(x) \geq 0,5$ .

## Estimativas das variâncias e co-variâncias

### Geral

Para calcular uma estimativa da variância  $var(Y)$ , por meio de uma equação da variância obtida numa abordagem directa ou indirecta, a contribuição das estimativas das variâncias e co-variâncias para a equação da variância deve ser obtida da seguinte forma:

- pela avaliação estatística de séries de observações (a chamada avaliação Tipo A);
- por peritos (a chamada avaliação Tipo B).

### Estimativas das variâncias do tipo A

O método de avaliação aplicável Tipo A, depende do planeamento experimental utilizado para escolher uma série de observações a serem avaliadas. Embora centrada na consideração de amostragem aleatória simples (desenho experimental A1), as recomendações gerais do GUM, são aplicáveis assim como para projectos experimentais, tais como A2 a A8. O Anexo B da norma fornece métodos de avaliação Tipo A aplicáveis à estimativa das variâncias das séries de observações obtidas em ensaios experimentais do tipo A1 a A8. A aplicação destes



métodos de avaliação é recomendada. Esta Norma Internacional não exclui a aplicação de outros métodos de avaliação para estimar variâncias. Outros métodos estatísticos podem ser aplicados, se forem bem documentados e coerentes com o GUM.

NOTA 1: O uso das estimativas de repetibilidade, reprodutibilidade e veracidade na estimativa da medição de incerteza é descrito na norma ISO / TS 21748.

NOTA 2: Um desvio padrão de reprodutibilidade  $s_R$  obtido pela avaliação de um estudo de comparação interlaboratorial de acordo com a norma ISO 5725-2 ou pela avaliação de um nível de cisão de design, em conformidade com a norma ISO 5725-5 podem ser utilizados para proporcionar uma estimativa da variância  $var(y) = s_R^2$  dentro de uma abordagem directa, se o conjunto de dados avaliados descreve os efeitos dominantes que influenciam o método de medição considerado.

### Estimativas das variâncias do tipo B

Um outro desvio  $\delta Y_j$  do resultado da medição  $y$  que não está incluído na dados experimentais pode ser tratado de uma forma conservadora com base em informações disponíveis sobre:

- o intervalo de variação esperado  $[min(\delta Y_j); max(\delta Y_j)]$  do desvio  $\delta Y_j$ , e
- o tipo de estatística da população esperado  $\delta Y_j$ .

Com base em dados deste tipo, uma estimativa conservadora da variância do desvio  $\delta Y_j$  é obtida pela equação (6)

$$var(\delta Y_j) = \frac{(max(\delta Y_j) + min(\delta Y_j))^2}{4} + \frac{(max(\delta Y_j) - min(\delta Y_j))^2}{12} \quad (6)$$

No caso de  $min(\delta Y_j) = -max(\delta Y_j)$ , a equação (6) reduz-se à equação (7):

$$var(\delta Y_j) = \frac{(max(\delta Y_j))^2}{3} \quad (7)$$

Se for caso disso, um desvio  $\delta Y_i$  do resultado da medição  $y$  pode ser relacionado com um desvio  $\delta X_i$  de uma quantidade de influência observável  $x_i$  conhecido por meio de um coeficiente de sensibilidade  $c_i$ , tal como descrito por  $\delta Y_i = c_i \delta X_i$ . Desta forma, estimar o intervalo de variação de  $\delta Y_i$  pode ser substituído pela estimativa do intervalo de variação de  $\delta X_i$ . Exemplos de avaliação do tipo B são apresentados na tabela 14.



**Tabela 14** – Exemplos de avaliação Tipo B

<b>Estatística da população</b>	<b>Range</b> $\max(\delta Y_j) = -\min(\delta Y_j)$	<b>Estimativa da variância</b> $var(\delta Y_j)$
Rectangular	$a$	$a^2/3$
Triangular	$a$	$a^2/6$

A avaliação da incerteza de medição deve ser observada com base em dados experimentais para o máximo alargado possível, conforme ressaltado no Guia ISO / IEC 98:1995, 3.4.1 e ISO / IEC Guia 98:1995, 3.4.2.

### Co-variâncias estimadas

A covariância associada com os valores  $x_i$  e  $x_k$  atribuída a duas quantidades de entrada no método modelo de equação deve ser nulo, se uma das seguintes condições for conhecida:

- $x_i$  e  $x_k$  não tenham sido obtidos no mesmo projecto experimental;
- quer  $x_i$  ou  $x_k$  foram mantidos constantes, quando a outra quantidade foi observada repetidamente.

NOTA 3: Para fins de comparação, ver ISO / IEC Guia 98:1995, F.1.2.1 [26]

Assim, o cálculo das co-variâncias pode muitas vezes ser evitado fazendo a escolha adequada dos delineamentos experimentais e fornecendo os dados observados da estimativa da incerteza. Espera-se que, se dois desvios  $\delta Y_i$  e  $\delta Y_k$  estão correlacionados positivamente, eles podem ser substituídos por um único desvio  $\delta Y_{ik}$  com um máximo dado por  $\max(\delta Y_{ik}) = \max(\delta Y_i) + \max(\delta Y_k)$ . Desta forma, uma covariância positiva entre dois desvios  $\delta Y_i$  e  $\delta Y_k$  é tida em conta de forma conservadora.

Espera-se que, se dois desvios  $\delta Y_i$  e  $\delta Y_k$  estão correlacionados negativamente, eles devem ser tratados como se não estivessem correlacionados.

Desta forma, uma covariância negativa entre os dois desvios  $\delta Y_i$  e  $\delta Y_k$  é tida em conta numa forma conservadora. Se os dados experimentais  $\{(x_i(j), x_k(j))\}$  com  $j = 1$  a  $N$  de duas quantidades de entrada  $x_i$  e  $x_k$  do método modelo de equação  $y = f(x_1, \dots, x_k)$  foram observadas, simultaneamente, num delineamento experimental fornecendo a comparação com valores de referência adequados  $x_{Ri}$  e  $x_{Rk}$ , deverá ser obtida uma estimativa imparcial da covariância  $cov(x_i, x_k)$  pela equação (8):

$$cov(x_i, x_k) = \sum_j \frac{(x_i(j) - x_{Ri})(x_k(j) - x_{Rk})}{N} + cov(x_{Ri}, x_{Rk}) \quad (8)$$



A covariância  $cov(x_{Ri}, x_{Rk})$  é uma estimativa da correlação entre os valores de referência  $x_{Ri}$  e  $x_{Rk}$  que é zero, se os valores de referência  $x_{Ri}$  e  $x_{Rk}$  tenham sido determinados independentemente um do outro.

No caso em que cada uma das séries de observações  $x_i(j)$  e  $x_k(j)$  com  $j = 1$  a  $N$  em si é imparcial, os valores de referência  $x_{Ri}$  e  $x_{Rk}$  devem ser substituídos por valores médios da amostra  $\bar{x}_i$  e  $\bar{x}_k$  sendo a estimativa encontrada pela Equação (9):

$$cov = \sum_j \frac{(x_i(j) - \bar{x}_i)(x_k(j) - \bar{x}_k)}{N - 1} \quad (9)$$

onde

$$\bar{x}_i = \sum_{j=1}^N \frac{x_i(j)}{N}$$

$$\bar{x}_k = \sum_{j=1}^N \frac{x_k(j)}{N}$$

A covariância entre os dois valores médios  $\bar{x}_i$  e  $\bar{x}_k$  obtidos a partir de uma séries de observações independentes será calculada pela equação (10):

$$cov(\bar{x}_i, \bar{x}_k) = \sum_j \frac{(x_i(j) - \bar{x}_i)(x_k(j) - \bar{x}_k)}{N(N - 1)} \quad (10)$$

NOTA 4: Se um conjunto de dados  $x(j)$  com  $j = 1$  a  $N$  é obtido pela observação repetida do mesmo material de referência de valor fixo  $X_R$ , a covariância entre  $X_R$  e os desvios observados  $dx(j) = x(j) - X_R$  é estimado adequadamente pela  $cov(X_R, dx(j)) = 0$ .

## Avaliação dos parâmetros da incerteza

### Objectivos

A incerteza de medição de um resultado obtido por um determinado y método de medição pode ser quantificada quer por uma incerteza padrão combinada  $u(y)$  ou por uma incerteza expandida  $U_p(y)$  num nível especificado de cobertura  $p$ .

### Incerteza padrão combinada

A incerteza padrão combinada  $u(y)$  de um resultado da medição y obtida pelo método de medição especificado deve ser calculada pela equação (11):

$$u(y) = \sqrt{var(Y)} \quad (11)$$



onde  $var(Y)$  é uma estimativa da variância e é calculada para o resultado da medição  $y$  por meio da aplicação da equação da variância.

A norma da incerteza relativa  $w(y)$  de um resultado de medição  $y$  será calculado por meio da equação (12):

$$w(y) = u(y)/y \quad (12)$$

Se a incerteza padrão  $u(y)$  é obtida exclusivamente por uma avaliação do tipo A, pode ser obtido um limite confiança para o (verdadeiro) valor estimado, mas desconhecido,  $u(y)$  pela equação (13) para um nível de confiança  $\gamma$ :

$$L_\gamma(u(y)) = \sqrt{\frac{v_{eff}}{\chi^2(\gamma, v_{eff})}} \cdot u(y) \quad (13)$$

onde  $\chi^2(\gamma, v_{eff})$  é o  $\gamma$ -percentil da distribuição de qui-quadrado de  $v_{eff}$  graus de liberdade.

Um limite de confiança superior ao valor real  $\sigma(y)$  da incerteza padrão é obtido pela multiplicação de  $u(y)$  com o factor apropriado, por exemplo, com 1,27 para  $\gamma = 0,90$  e  $v_{eff} = 20$ , conforme pode ser constatado na tabela 15. Neste caso, o risco de o valor verdadeiro  $\sigma(y)$  da incerteza padrão exceder  $1,27 \cdot u(y)$  é de 10%.

**Tabela 15** –  $\gamma$ -percentil da distribuição de qui-quadrado de  $v_{eff}$  graus de liberdade

$v_{eff}$	$\sqrt{v_{eff} / \chi^2(\gamma, v_{eff})}$			
	$\gamma = 0,05$	$\gamma = 0,50$	$\gamma = 0,90$	$\gamma = 0,95$
5	0,67	1,07	1,76	2,09
10	0,74	1,03	1,43	1,59
15	0,77	1,02	1,32	1,44
20	0,80	1,02	1,27	1,36
30	0,83	1,01	1,21	1,27
40	0,85	1,01	1,17	1,23
50	0,86	1,01	1,15	1,20
60	0,87	1,01	1,14	1,18
70	0,88	1,00	1,12	1,16
80	0,89	1,00	1,12	1,15
100	0,90	1,00	1,10	1,13
150	0,91	1,00	1,08	1,11



## Incerteza expandida

### Geral

A incerteza expandida  $U_p(y)$  do resultado da medição  $y$  com probabilidade de cobertura  $p$  deve ser calculada pela multiplicação do padrão de incerteza (combinada)  $u(y)$  e um factor de cobertura  $k$  correspondente à probabilidade de cobertura  $p$  tal como descrito pela equação (14):

$$U_p(y) = k \cdot u(y) \quad (14)$$

A incerteza expandida  $U_p(y)$  descreve um intervalo  $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$  sobre o resultado da medição  $y$  que se espera abranger uma grande fracção  $p$  da distribuição dos valores que possam ser razoavelmente atribuídos à mensuranda. A fracção  $p$  é chamada de probabilidade de cobertura ou nível de confiança do intervalo  $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$ .

A incerteza relativa expandida  $W_p(y)$  do resultado da medição  $y$  com probabilidade de cobertura  $p$  é obtida pela equação (15):

$$W_p(y) = k \cdot w(y) \quad (15)$$

O factor de cobertura  $k$  e a probabilidade de cobertura  $p$  devem ser indicados quando relatam uma incerteza expandida  $U_p(y)$  de um resultado de medição de  $y$ . Factores de cobertura típicos são  $k = 2$  ou  $k = 3$ .

Quanto à relação entre o factor de cobertura  $k$  e a probabilidade de cobertura  $p$ , devem-se distinguir os seguintes casos:

- a) O resultado da medição  $y$  é obtido como valor médio de  $N > 1$   $y_i$  observações independentes da mesma mensuranda de valor fixo, através do mesmo sistema de medição. A distribuição dos resultados possíveis de medição  $Y$  sobre o valor desconhecido da mensuranda é Gaussiana para uma boa aproximação. A incerteza padrão  $u(y)$  é estimada através da avaliação de ambos os dados de entrada  $y_i$  utilizados para obter o resultado de medição  $y$  e de outros dados de entrada obtidos, por exemplo, de avaliações separadas ou de fontes externas. O número efectivo de graus de liberdade da estimativa da incerteza  $u(y)$  é  $\nu$ .
- b) O resultado da medição  $y$  é obtido pela simples aplicação de um determinado método de medição. A distribuição dos resultados possíveis  $Y$  sobre o valor desconhecido da mensuranda é Gaussiana para uma boa aproximação. A incerteza padrão  $u(y)$  é estimado apenas pela avaliação dos dados de entrada obtidos em separado a partir da medição, fornecendo o resultado  $y$  para ser qualificado por um intervalo de incerteza. O número efectivo de graus de liberdade da estimativa da incerteza  $u(y)$  é  $\nu$ .
- c) O resultado da medição  $y$  é obtido pela simples aplicação de um determinado método de medição. A distribuição dos resultados possíveis  $Y$  sobre o valor desconhecido da



mensuranda não é descrita adequadamente por uma distribuição Gaussiana.

### **Incerteza Expandida dos resultados exibindo uma distribuição Gaussiana**

Se a distribuição dos resultados de medição possíveis de  $Y$  pode ser descrita por uma distribuição Gaussiana com uma boa aproximação e estimativa  $u(y)$ , do desvio-padrão da distribuição Gaussiana, e se estiver disponível com  $\nu$  graus de liberdade, a relação entre o factor cobertura  $k$  e a probabilidade de cobertura  $p$  do intervalo de incerteza  $[y - k.u(y), y + k.u(y)]$  deve ser determinado pela equação (16):

$$k = t(p, \nu) \quad (16)$$

onde,

- $t(p, \nu)$  é a  $(1 - p)$ -quartil da distribuição *t-Student* de  $\nu$  graus de liberdade;
- $p$  é a probabilidade de cobertura do intervalo  $[-t(p, \nu); +t(p, \nu)]$  pela distribuição *t-Student* com  $\nu$  graus de liberdade;
- $\nu$  é o número de graus de liberdade,  $\nu = N - 1$  atribuído à incerteza padrão  $u(y)$  de um resultado da medição  $y$ .

Neste caso, o intervalo de incerteza  $[y - k.u(y), y + k.u(y)]$  pode ser interpretado como um intervalo, que engloba os valores  $\mu$  desconhecidos da mensuranda num nível de confiança descrito por  $p$  (aproximadamente). Esta interpretação aplica-se melhor, se a incerteza padrão  $u(y)$  for obtida exclusivamente por avaliações Tipo A.

A tabela 13 fornece factores de cobertura  $k$  para probabilidades de cobertura  $p$  típicas obtidas pela distribuição *t-Student*.

Se existe uma única estimativa de incerteza expandida  $U_p(y)$  e for repetidamente atribuída a resultados futuros  $y' \cong y$  através do relacionamento  $U_p(y') = U_p(y = y')$ , a probabilidade comum de cobertura  $\pi$ , de todos os intervalos  $[y' - U_p(y'); y' + U_p(y')]$ , pode diferir ligeiramente da probabilidade de cobertura  $p$  exigida. O risco  $\alpha$  da verdadeira probabilidade de cobertura  $\pi$  dos intervalos  $[y' - U_p(y'); y' + U_p(y')]$  ser inferior a um valor requerido  $p$  pode ser avaliado através do Anexo A da norma ISO 20988:2007(E) [25].

Nota 1: Para  $\nu \geq 30$ , um intervalo de incerteza  $[y - 2,0.u(y); y + 2,0.u(y)]$  é atribuído um nível de confiança de 95% (ou mais) para abranger o valor pretendido da mensuranda.

Nota 2: Para  $\nu \geq 30$ , a probabilidade de que um (futuro) resultado da medição  $y$  exiba um desvio de mais de  $2,0.u(y)$  a partir do valor verdadeiro esperado da mensuranda não é superior a 5%.



Nota 3: Se uma estimativa  $u(y)$  é substituída por um limite  $\gamma$  de confiança superior  $L_\gamma(u(y))$ , um limite de confiança  $\gamma$  de 95% da incerteza expandida é obtida por  $L_\gamma(U_{0,95}(y)) = 1,96.L_\gamma(u(y))$ .

## 7.4 Considerações finais / Relatório

A informação necessária para reportar o resultado de uma medição depende daquilo para que se pretende utilizar. Os princípios orientadores são:

Apresentar informação suficiente para permitir que o resultado seja reavaliado se houver dados ou informação adicional.

É preferível fornecer informação a mais que a menos. Quando os detalhes de uma medição, incluindo a forma como a incerteza foi determinada, dependem de referências a documentação publicada, é imperativo que essa documentação seja mantida actualizada e consistente com os métodos em uso.

### Informação necessária

Um relatório completo do resultado de uma medição deve incluir ou referir documentação contendo:

- Uma descrição dos métodos usados para calcular o resultado da medição e a sua incerteza a partir das observações experimentais e dos dados fornecidos.
- Os valores e fontes de todas as correcções e constantes usadas nos cálculos e na análise da incerteza.
- Uma lista de todas as componentes de incerteza com documentação completa de como cada uma foi avaliada.

Os dados e a análise devem ser apresentados de forma que os passos importantes possam ser seguidos rapidamente e o cálculo do resultado repetido, se necessário.

Quando é solicitado um relatório detalhado, incluindo valores de dados intermédios, o relatório deve:

- Dar o valor de cada dado, a sua incerteza padrão e uma descrição de como cada um foi obtido.
- Dar a relação entre o resultado e os valores dos dados e derivadas parciais, co-variâncias, ou coeficientes de correlação usados para contabilizar efeitos de correlação
- Indicar o número estimado de graus de liberdade para a incerteza padrão de cada dado (o Guia ISO apresenta métodos para estimar graus de liberdade).

Ao reportar os resultados de análise de rotina, pode ser suficiente indicar só o valor da incerteza expandida e o valor de  $k$ .



## Expressão numérica dos resultados

Os valores numéricos do resultado e da sua incerteza não devem ser apresentados com um número excessivo de dígitos. Quer seja dada a incerteza expandida  $U$ , quer uma incerteza padrão  $u$ , raramente é necessário dar mais que dois algarismos significativos para a incerteza. Os resultados devem ser arredondados para ser consistentes com a incerteza dada. É habitual arredondar-se por excesso os valores de incerteza expandida.

## Conformidade com os limites

Conformidade regulamentar requer, frequentemente, que uma mensuranda, tal como a concentração de uma substância tóxica, seja apresentada dentro de certos limites. A medição da incerteza tem claramente, implicações para interpretação de resultados analíticos, neste contexto:

- Ao avaliar a conformidade, pode ser necessário tomar a incerteza do resultado analítico em consideração.
- Os limites podem ter sido estabelecidos com alguma tolerância para incertezas de medição.
- Ambos os factores devem ser tomados em consideração em qualquer avaliação.

Nos parágrafos a seguir apresentam-se alguns exemplos da prática corrente.

Assumindo que os limites foram estabelecidos sem tolerância para a incerteza, existem quatro possibilidades para a conformidade com um limite superior (ver figura 26).

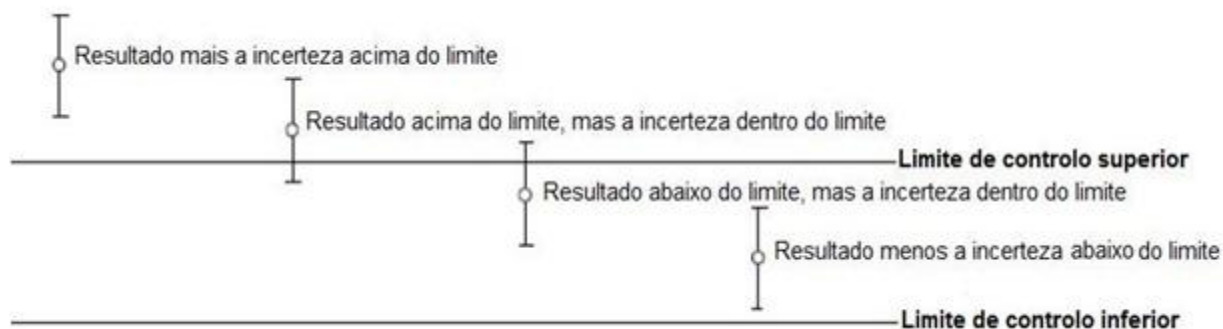


Figura 26 – Incerteza e limites de conformidade

- i) O resultado mais a incerteza expandida excede o valor limite.
- ii) O resultado excede o valor limite, por um valor inferior à incerteza expandida.
- iii) O resultado é inferior ao valor limite, por um valor inferior à incerteza expandida.
- iv) O resultado mais a incerteza expandida é inferior ao valor limite.

O caso i) é normalmente interpretado como demonstrativo de não conformidade. O caso iv) é normalmente interpretado como demonstrativo de conformidade. Os casos ii) e iii) normalmente requerem consideração individual à luz de quaisquer acordos com o utilizador da informação.



Argumentos análogos são aplicáveis ao caso da conformidade com um limite inferior. Quando se sabe, ou crê, que os limites foram estabelecidos com alguma tolerância para a incerteza, pode-se fazer um julgamento de conformidade com alguma razoabilidade, unicamente com o conhecimento dessa tolerância. Existe uma exceção quando a conformidade é estabelecida contra um determinado método operando em condições bem definidas. Neste requisito está implícita a convenção de que a incerteza, ou, pelo menos, a reprodutibilidade do método indicado é suficientemente pequena para ser ignorada para efeitos práticos. Neste caso, desde que esteja implementado um controlo de qualidade adequado, a conformidade é normalmente reportada somente para o valor de um resultado em particular.

Tal será normalmente indicado em qualquer padrão que siga esta aproximação.

## **7.5 Determinação da incerteza nos valores medidos pelos analisadores em estudo**

Os factores contribuintes considerados para a determinação da incerteza foram:

- A medida;
- o zero; e
- o *span* do analisador.

O estudo da incerteza nos valores medidos não foi extensível ao poluente partículas por não existir padrão, e portanto não existir curva de calibração.

### **7.5.1 Incerteza na medida**

Para calcularmos a incerteza na medida foi utilizada a curva de calibração, baseada nos princípios descritos por *Massart et al* [27], para cada poluente ( $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ ) e respectivo analisador, com recurso à aplicação desenvolvida para o cálculo de incertezas pelo ISEL – Departamento de Engenharia Química [28] que pode ser consultado na sua totalidade no anexo H. A figura 27 exemplifica uma curva de calibração tipo com recurso a esta aplicação:

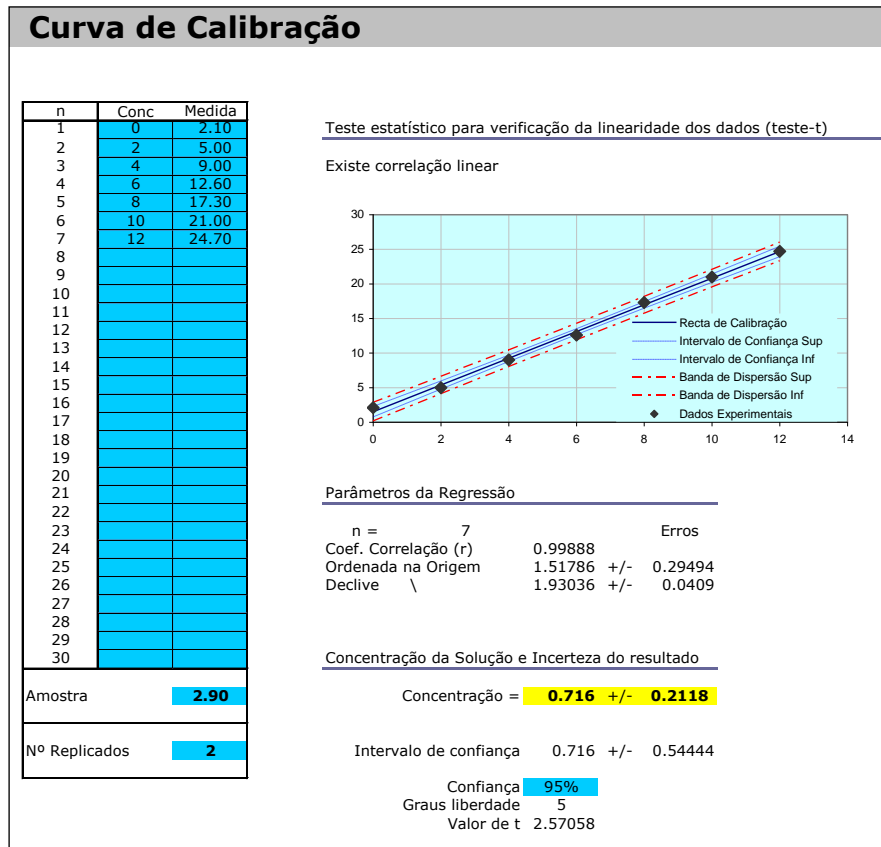


Figura 27 – Módulo da folha de cálculo para determinação de incerteza associada à curva de calibração

Se designarmos por  $V_m$  o valor medido, ao qual corresponde a recta de calibração dada pela equação (1)

$$y = mx + b \tag{1}$$

a incerteza absoluta de uma soma ou subtracção de duas medidas é a raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas absolutas das parcelas. A incerteza relativa de um produto ou quociente é igual à raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas relativas dos factores.

Então, desenvolvendo a equação (1) teremos:

$$x = \frac{y - b}{m} \tag{2}$$

Se representarmos as incertezas associadas a  $y$ ,  $b$  e  $m$  a equação (2) ficará:

$$x = \frac{(y \pm S_y) - (b \pm S_b)}{m \pm S_m} \tag{3}$$

E a equação (3) pode ser escrita da forma,



$$x = \frac{(y - b) \pm \sqrt{S_y^2 + S_b^2}}{m \pm S_m} \quad (4)$$

Se considerarmos  $S_n = \sqrt{S_y^2 + S_b^2}$

então

$$x = \frac{(y - b) \pm S_n}{m \pm S_m} \quad (5)$$

Finalmente a equação (5) pode ser escrita da seguinte forma:

$$x = \frac{(y - b)}{m} \pm \sqrt{\left(\frac{S_n}{y - b}\right)^2 + \left(\frac{S_m}{m}\right)^2} \times \frac{y - b}{m} \quad (6)$$

$$x = \text{Medida} \pm \text{Incerteza} \quad (7)$$

Assim foi considerado e registado o valor medido pelo analisador (mínimo, máximo e médio), média horária para os dias 1 e 6 de Janeiro, média diária para o mês de Fevereiro e média mensal para o ano de 2007, na folha de cálculo correspondente à curva de calibração de cada poluente e lido o valor de concentração e respectiva incerteza. De seguida, foi calculada a concentração máxima e mínima correspondente e determinado o valor mínimo ( $y_{\text{teóricomax}}$ ) e valor máximo ( $y_{\text{teóricomin}}$ ) da medida. Finalmente foi calculado o delta da medida.

Para efeitos de cálculos da incerteza na medida foi considerado o delta máximo da medida em cada poluente e para cada analisador. Este delta máximo foi determinado a partir dos cálculos efectuados para os dias 1, 6 de Janeiro, médias diárias do mês de Fevereiro e médias mensais do ano de 2007. Os cálculos completos podem ser consultados no anexo I, mostrando-se nas tabelas 16,17,18,19, 20 e 21 os cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro de 2007 para os valores mínimos, máximos e médios horários.

#### 7.5.1.1 Caldeira BF4

Recta de calibração para o poluente  $\text{NO}_x$ :

$$y = 5,86x + 0,534449$$

$$x = (y - 0,534449)/5,86$$

$$\Delta y_{\text{max}} = 6,153 \text{ mg/Nm}^3$$



**Tabela 16** – Cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro para o poluente NO<sub>x</sub>

DATA	Ymedido (mg/Nm <sup>3</sup> )	x (%)	(+/-) Incerteza (%)	Xmax (%)	Xmin (%)	Yteórico máximo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Yteórico mínimo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Delta Y (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymin (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymax (mg/Nm <sup>3</sup> )
01-01-2007	431,1	73,48	0,4584	73,9384	73,0216	433,813473	428,441025	5,372448	428,0	434,2
01-01-2007	467,4	79,67	0,4840	80,1540	79,1860	470,236889	464,564409	5,67248	464,3	470,5
01-01-2007	449,4	76,60	0,4709	77,0709	76,1291	452,169923	446,650975	5,518948	446,3	452,5
06-01-2007	424,0	72,26	0,4537	72,7137	71,8063	426,636731	421,319367	5,317364	420,9	427,1
06-01-2007	431,6	73,56	0,4587	74,0187	73,1013	434,284031	428,908067	5,375964	428,5	434,7
06-01-2007	428,2	72,98	0,4565	73,4365	72,5235	430,872339	425,522159	5,35018	425,1	431,3

O valor do delta y corresponde a 1.2 % do valor medido de y para o poluente NO<sub>x</sub> e portanto satisfatório.

Recta de calibração para o poluente SO<sub>2</sub>:

$$y = 34,548x - 8,466$$

$$x = (y + 8,466)/34,548$$

$$\Delta y_{max} = 38,6730312 \text{ mg/Nm}^3$$

**Tabela 17** – Cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro para o poluente SO<sub>2</sub>

DATA	Ymedido (mg/Nm <sup>3</sup> )	x (%)	(+/-) Incerteza (%)	Xmax (%)	Xmin (%)	Yteórico máximo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Yteórico mínimo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Delta Y (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymin (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymax (mg/Nm <sup>3</sup> )
01-01-2007	1404,0	40,88	0,5133	41,3933	40,3667	1421,589728	1386,122752	35,4669768	1384,663484	1423,336516
01-01-2007	1553,8	45,22	0,5158	45,7358	44,7042	1571,614418	1535,974702	35,6397168	1534,463484	1573,136516
01-01-2007	1494,8	43,51	0,5144	44,0244	42,9956	1512,488971	1476,945989	35,5429824	1475,463484	1514,136516
06-01-2007	1240,9	36,16	0,5146	36,6746	35,6454	1258,568081	1223,011279	35,5568016	1221,563484	1260,236516
06-01-2007	1358,5	39,57	0,5133	40,0833	39,0567	1376,331848	1340,864872	35,4669768	1339,163484	1377,836516
06-01-2007	1296,3	37,77	0,5137	38,2837	37,2563	1314,159268	1278,664652	35,4946152	1276,963484	1315,636516

O valor do delta y corresponde a 2,3 % do valor medido de y para o poluente SO<sub>2</sub> e portanto satisfatório.

### 7.5.1.2 Chaminé Principal

Recta de calibração para o poluente NO<sub>x</sub>:

$$y = 13,434x + 0,546$$

$$x = (y - 0,546)/13,434$$

$$\Delta y_{max} = 10,599426 \text{ mg/Nm}^3$$



**Tabela 18** – Cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro para o poluente NO<sub>x</sub>

DATA	Ymedido (mg/Nm <sup>3</sup> )	x (%)	(+/-) Incerteza (%)	Xmax (%)	Xmin (%)	Yteórico máximo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Yteórico mínimo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Delta Y (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymin (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymax (mg/Nm <sup>3</sup> )
01-01-2007	299,1	22,22	0,3705	22,5905	21,8495	304,026777	294,072183	9,954594	293,800287	304,399713
01-01-2007	322,1	23,94	0,3670	24,3070	23,5730	327,086238	317,225682	9,860556	316,800287	327,399713
01-01-2007	315,8	23,47	0,3679	23,8379	23,1021	320,7843486	310,8996114	9,8847372	310,500287	321,099713
06-01-2007	273,8	20,34	0,3747	20,7147	19,9653	278,8272798	268,7598402	10,0674396	268,500287	279,099713
06-01-2007	302,2	22,45	0,3700	22,8200	22,0800	307,10988	297,16872	9,94116	296,900287	307,499713
06-01-2007	293,3	21,79	0,3714	22,1614	21,4186	298,2622476	288,2834724	9,9787752	288,000287	298,599713

O valor do delta y corresponde a 3.7 % do valor medido de y para o poluente NO<sub>x</sub> e portanto satisfatório.

Recta de calibração para o poluente SO<sub>2</sub>:

$$y = 69,677x + 17,856$$

$$x = (y - 17,856)/69,677$$

$$\Delta y_{max} = 32,5252236 \text{ mg/Nm}^3$$

**Tabela 19** – Cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro para o poluente SO<sub>2</sub>

DATA	Ymedido (mg/Nm <sup>3</sup> )	x (%)	(+/-) Incerteza (%)	Xmax (%)	Xmin (%)	Yteórico máximo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Yteórico mínimo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Delta Y (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymin (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymax (mg/Nm <sup>3</sup> )
01-01-2007	2770,1	39,50	0,2102	39,7102	39,2898	2784,743605	2755,451395	29,2922108	2753,837388	2786,362612
01-01-2007	3422,9	48,87	0,2131	49,0831	48,6569	3437,819159	3408,122821	29,6963374	3406,637388	3439,162612
01-01-2007	3115,3	44,45	0,2109	44,6609	44,2391	3129,693529	3100,303771	29,3897586	3099,037388	3131,562612
06-01-2007	2128,5	30,29	0,2137	30,5037	30,0763	2143,262305	2113,482355	29,7799498	2112,237388	2144,762612
06-01-2007	2410,6	34,34	0,2114	34,5514	34,1286	2425,293898	2395,834462	29,4594356	2394,337388	2426,862612
06-01-2007	2274,3	32,38	0,2123	32,5923	32,1677	2288,789687	2259,204833	29,5848542	2258,037388	2290,562612

O valor do delta y corresponde a 1,4 % do valor medido de y para o poluente SO<sub>2</sub> e portanto satisfatório.

### 7.5.1.3 Forno HG-H1

Recta de calibração para o poluente NO<sub>x</sub>:

$$y = 20,36x - 3,087509$$

$$x = (y + 3,087509)/20,36$$

$$\Delta y_{max} = 9,63028 \text{ mg/Nm}^3$$



**Tabela 20** – Cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro para o poluente NO<sub>x</sub>

DATA	Ymedido (mg/Nm <sup>3</sup> )	x (%)	(+/-) Incerteza (%)	Xmax (%)	Xmin (%)	Yteórico máximo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Yteórico mínimo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Delta Y (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymin (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymax (mg/Nm <sup>3</sup> )
01-01-2007	36,1	1,93	0,2333	2,1583	1,6917	40,855479	31,355503	9,499976	31,28486	40,91514
01-01-2007	70,8	3,63	0,2302	3,8592	3,3988	75,485803	66,112059	9,373744	65,98486	75,61514
01-01-2007	58,9	3,05	0,2313	3,2763	2,8137	63,617959	54,199423	9,418536	54,08486	63,71514
06-01-2007	51,4	2,68	0,2319	2,9079	2,4441	56,117335	46,674367	9,442968	46,58486	56,21514
06-01-2007	73,6	3,77	0,2300	3,9960	3,5360	78,271051	68,905451	9,3656	68,78486	78,41514
06-01-2007	65,6	3,37	0,2307	3,6047	3,1433	70,304183	60,910079	9,394104	60,78486	70,41514

O valor do delta y corresponde a 26,3 % do valor medido de y para o poluente NO<sub>x</sub> e portanto embora não satisfatório ainda pode ser considerado.

Recta de calibração para o poluente SO<sub>2</sub>:

$$y = 29,281x + 0,796211$$

$$x = (y - 0,796211)/29,281$$

$$\Delta y_{max} = 24,068982 \text{ mg/Nm}^3$$

**Tabela 21** – Cálculos para os dias 1 e 6 de Janeiro para o poluente SO<sub>2</sub>

DATA	Ymedido (mg/Nm <sup>3</sup> )	x (%)	(+/-) Incerteza (%)	Xmax (%)	Xmin (%)	Yteórico máximo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Yteórico mínimo (mg/Nm <sup>3</sup> )	Delta Y (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymin (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ymax (mg/Nm <sup>3</sup> )
01-01-2007	24,4	0,81	0,4083	1,2143	0,3977	36,3521293	12,4412647	23,9108646	12,365509	36,434491
01-01-2007	29,5	0,98	0,4078	1,3878	0,5722	41,4323828	17,5507992	23,8815836	17,465509	41,534491
01-01-2007	26,3	0,87	0,4081	1,2791	0,4629	38,2495381	14,3503859	23,8991522	14,265509	38,334491
06-01-2007	20,2	0,66	0,4088	1,0718	0,2542	32,1795868	8,2394412	23,9401456	8,165509	32,234491
06-01-2007	29,3	0,97	0,4078	1,3808	0,5652	41,2274158	17,3458322	23,8815836	17,265509	41,334491
06-01-2007	23,7	0,78	0,4084	1,1904	0,3736	35,6523134	11,7355926	23,9167208	11,665509	35,734491

O valor do delta y corresponde a 118,5 % do valor medido de y para o poluente SO<sub>2</sub> e portanto não pode ser considerado.

### 7.5.2 Incerteza no Zero

A incerteza no zero foi calculada através de uma avaliação do Tipo B considerando uma distribuição rectangular e é dada por:

$$u_{zero} = \frac{erro_{zero}}{\sqrt{3}}$$

Onde

$$erro_{zero} = |\text{Padrão} - \text{Valor AMS}|$$



Como não há erros de zero nos analisadores em estudo, como pode ser comprovado nos certificados de calibração que foram consultados, então não existe incerteza no zero dos aparelhos.

### 7.5.3 Incerteza no *Span*

A incerteza no *span* foi calculada através de uma avaliação do Tipo B considerando uma distribuição rectangular e é dada por:

$$u_{span} = \frac{erro_{span}}{\sqrt{3}}$$

Onde

$$erro_{span} = |Padrão - Valor AMS|$$

#### 7.5.3.1 Caldeira BF4

Tabela 22 – Dados para determinação da incerteza de *span* na caldeira BF4

Poluente	Padrão(mg/Nm <sup>3</sup> )	Valor AMS (mg/Nm <sup>3</sup> )	Erro <sub>span</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	u <sub>span</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
NO <sub>x</sub>	466	470	4	2,3094
SO <sub>2</sub>	2057	2061	4	2,3094

#### 7.5.3.2 Chaminé Principal

Tabela 23 – Dados para determinação da incerteza de *span* na chaminé principal

Poluente	Padrão(mg/Nm <sup>3</sup> )	Valor AMS (mg/Nm <sup>3</sup> )	Erro <sub>span</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	u <sub>span</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
NO <sub>x</sub>	559	545	14	8,0829
SO <sub>2</sub>	2820	2811	9	5,1962

#### 7.5.3.3 Forno HG-H1

Tabela 24 – Dados para determinação da incerteza de *span* na forno HG-H1

Poluente	Padrão(mg/Nm <sup>3</sup> )	Valor AMS (mg/Nm <sup>3</sup> )	Erro <sub>span</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	u <sub>span</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
NO <sub>x</sub>	208	203	5	2,8868
SO <sub>2</sub>	607	602	5	2,8868



### 7.5.4 Incerteza Combinada ( $u_c(y)$ )

A incerteza combinada  $u_c(y)$ , no presente estudo, foi dada pela raiz quadrada positiva da soma dos quadrados das incertezas na função de calibração, incerteza de zero e incerteza de *span*, para cada poluente e para cada analisador.

A tabela 25 resume os valores obtidos através da utilização da equação:

$$u_c(y) = \sqrt{u_{medida}^2 + u_{zero}^2 + u_{span}^2} \quad (1)$$

Como não existe incerteza no zero dos analisadores a equação (1) reduz-se à equação (2):

$$u_c(y) = \sqrt{u_{medida}^2 + u_{span}^2} \quad (2)$$

**Tabela 25** – Incertezas combinadas( $u_c(y)$ )

<b>Poluente</b>	<b>Caldeira – BF4</b> $u_c(y) = \sqrt{u_{medida}^2 + u_{span}^2}$ <b>(mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Chaminé Principal</b> $u_c(y) = \sqrt{u_{medida}^2 + u_{span}^2}$ <b>(mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Fornalha HG-H1</b> $u_c(y) = \sqrt{u_{medida}^2 + u_{span}^2}$ <b>(mg/Nm<sup>3</sup>)</b>
NO <sub>x</sub>	6,572118179	13,32970757	10,05365000
SO <sub>2</sub>	38,74192394	32,9376785	24,53223438

### 7.5.5 Incerteza Expandida ( $U_p(y)$ )

A incerteza expandida ( $U_p(y)$ ) é dada pelo produto entre o factor de cobertura ( $k$ ) e a incerteza combinada ( $u_c(y)$ ) conforme a equação abaixo:

$$U_p(y) = k \cdot u_c(y)$$

A escolha do valor para o factor de cobertura,  $k$ , deve ter em conta o nível de confiança exigido, o conhecimento da distribuição e possíveis efeitos aleatórios.

Para o cálculo da incerteza expandida foi considerada uma distribuição normal e portanto  $k=2$  a que corresponde um intervalo com um nível de confiança de cerca de 95% para uma distribuição *t-Student*.

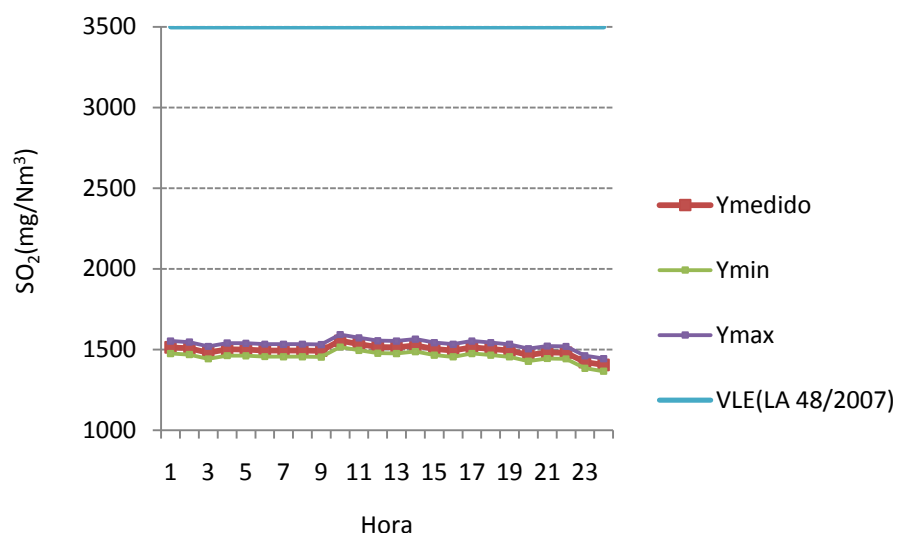


**Tabela 26** – Incertezas expandidas ( $U_p(y)$ )

Poluente	Caldeira – BF4 $U=2*u(y)$ (mg/Nm <sup>3</sup> )	Chaminé Principal $U=2*u(y)$ (mg/Nm <sup>3</sup> )	Fornalha HG-H1 $U=2*u(y)$ (mg/Nm <sup>3</sup> )
NO <sub>x</sub>	14	27	21
SO <sub>2</sub>	78	66	50

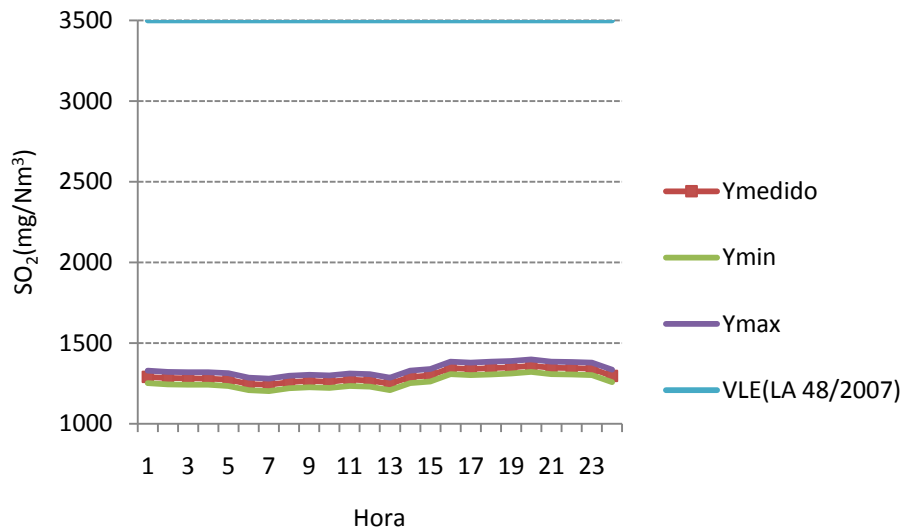
## 7.5.6 Representação gráfica dos valores medidos $\pm$ as incertezas e os VLE

### 7.5.6.1 Caldeira BF4



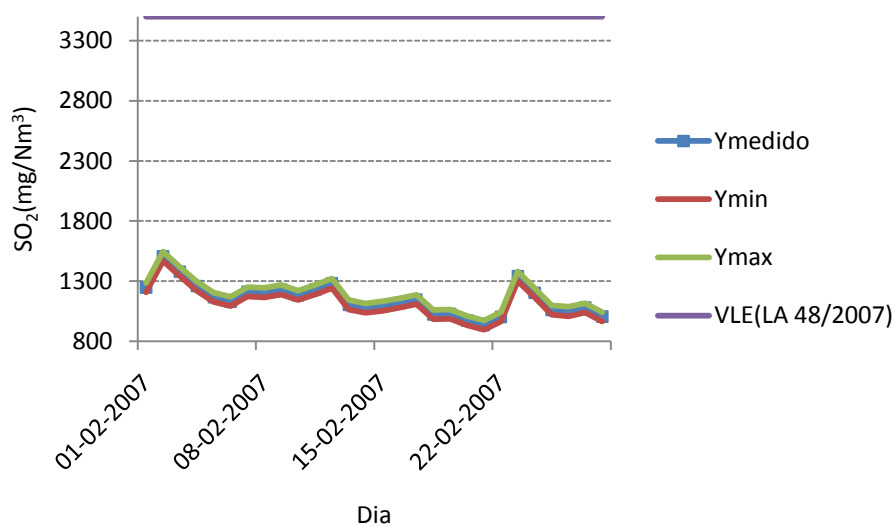
**Gráfico 51** – Emissões horárias de SO<sub>2</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

Valor medido com ligeira oscilação e uma incerteza média de 5,2%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 3500 mg/Nm<sup>3</sup>.



**Gráfico 52** – Emissões horárias de  $\text{SO}_2$  referentes a 6 de Janeiro de 2007

Valor medido com ligeira oscilação e uma incerteza média de 6,0%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $3500 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 53** – Emissões diárias em Fevereiro de  $\text{SO}_2$

Valor medido com oscilação e uma incerteza média de 6,8%. Apesar da oscilação, trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $3500 \text{ mg/Nm}^3$ .

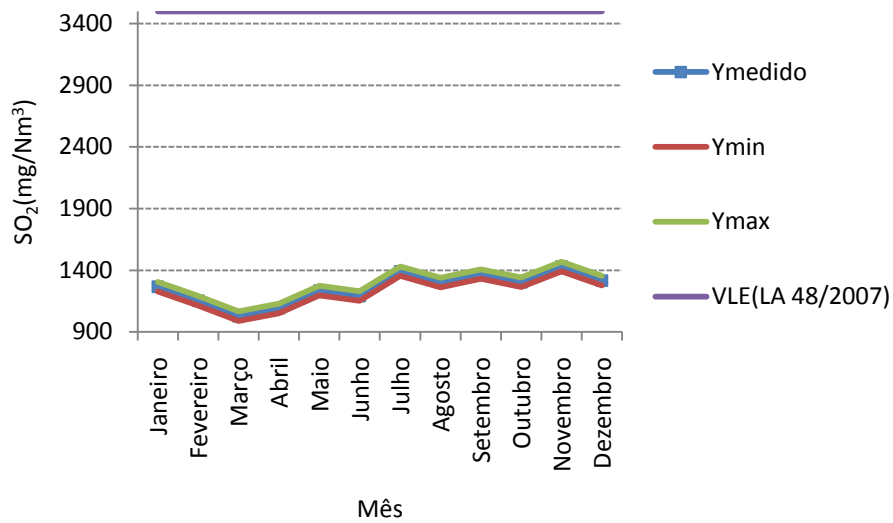


Gráfico 54 – Emissões mensais de SO<sub>2</sub>

Valor medido mensal uniforme e com ligeira oscilação anual, com uma incerteza média de 6,2%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 3500 mg/Nm<sup>3</sup>.

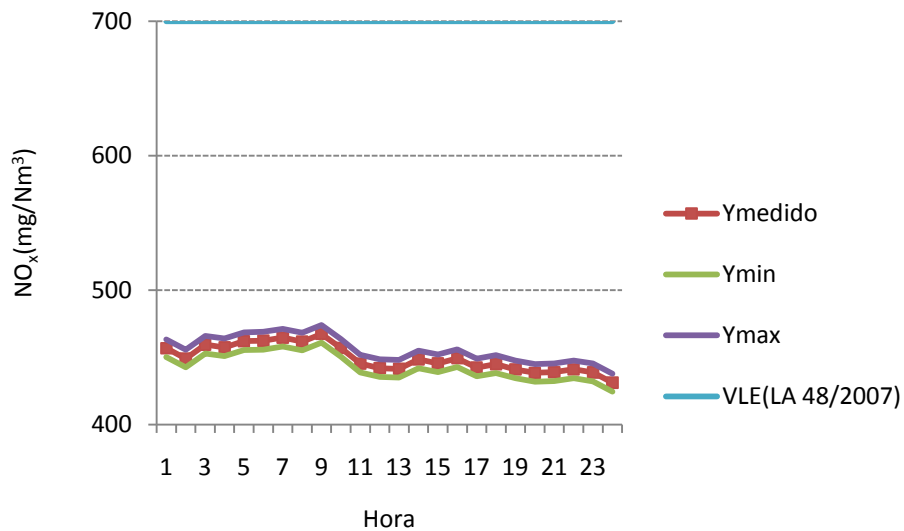
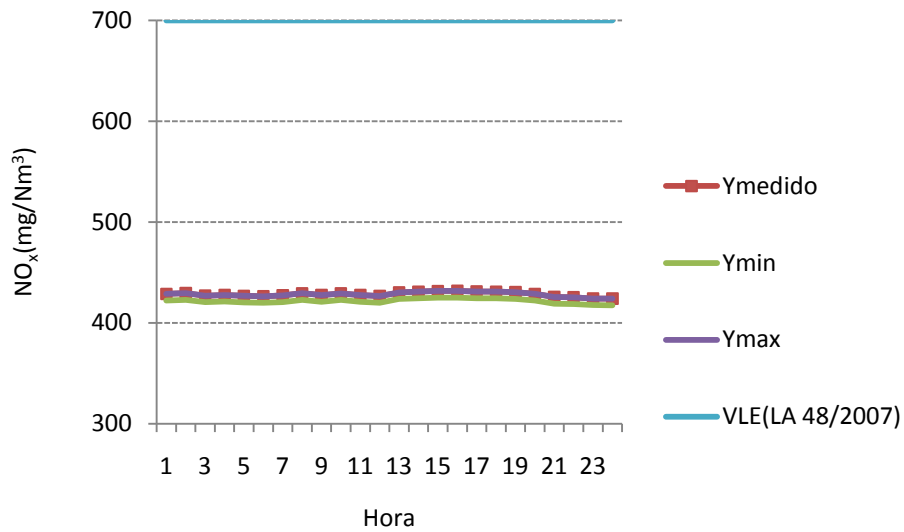


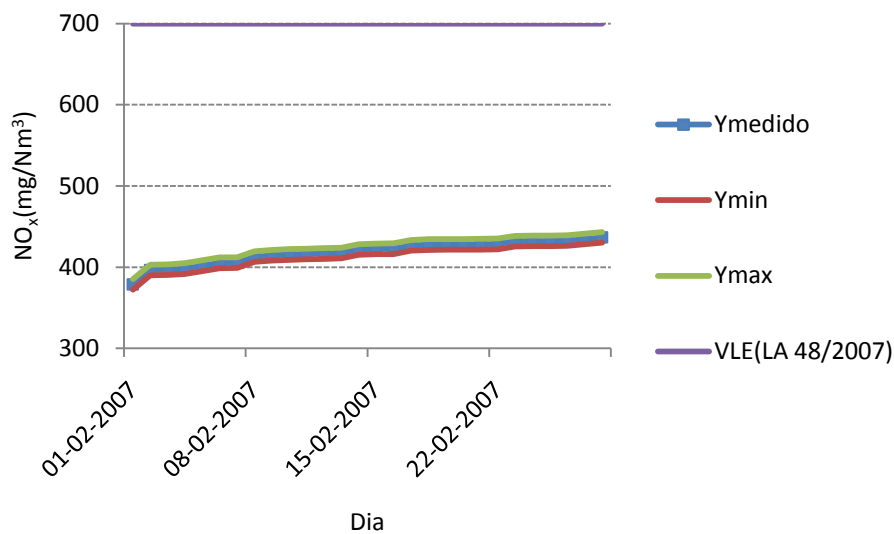
Gráfico 55 – Emissões horárias de NO<sub>x</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme com uma incerteza média de 3,1%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 700 mg/Nm<sup>3</sup>.



**Gráfico 56** – Emissões horárias de  $\text{NO}_x$  referentes a 6 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme com uma incerteza média de 3,3%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $700 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 57** – Emissões diárias em Fevereiro de  $\text{NO}_x$

Valor medido uniforme com uma incerteza média de 3,3%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $700 \text{ mg/Nm}^3$ .

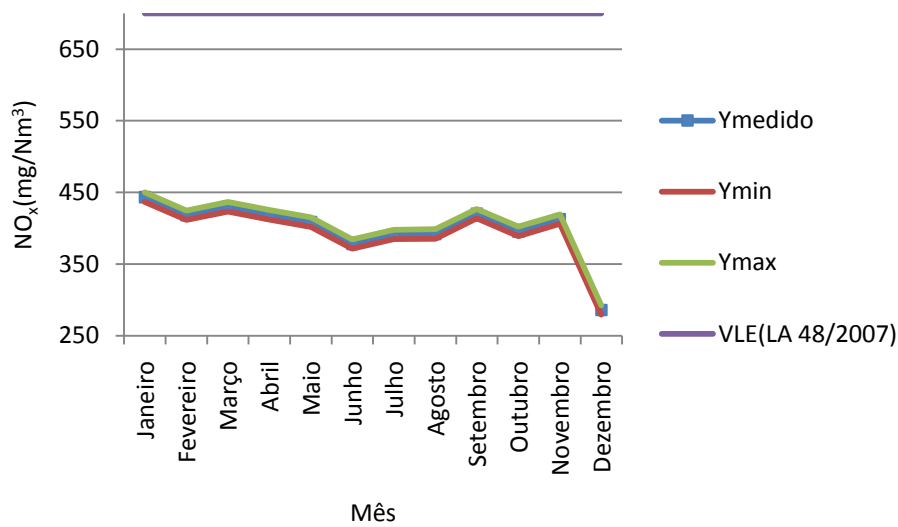


Gráfico 58 – Emissões mensais de NO<sub>x</sub>

Valor medido uniforme de Janeiro a Novembro com uma incerteza média de 3,5%. No mês de Dezembro a caldeira esteve em manutenção. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 700 mg/Nm<sup>3</sup>.

### 7.5.6.2 Chaminé Principal

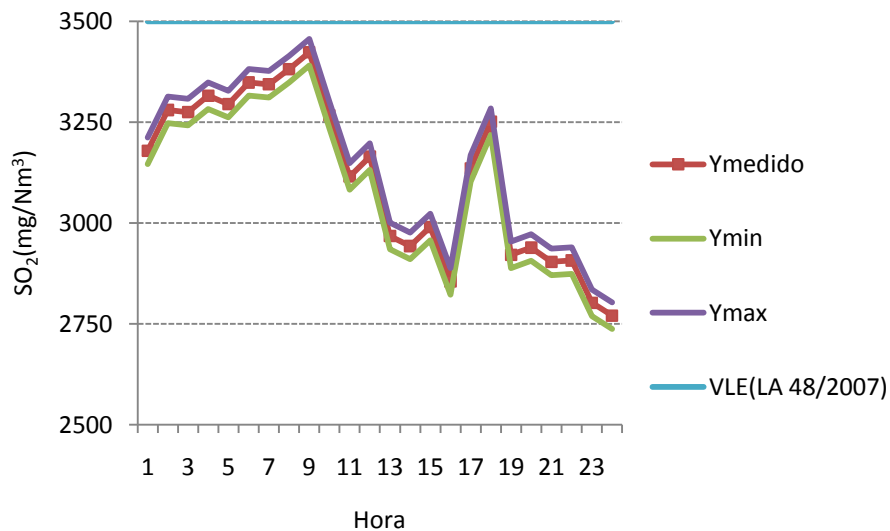
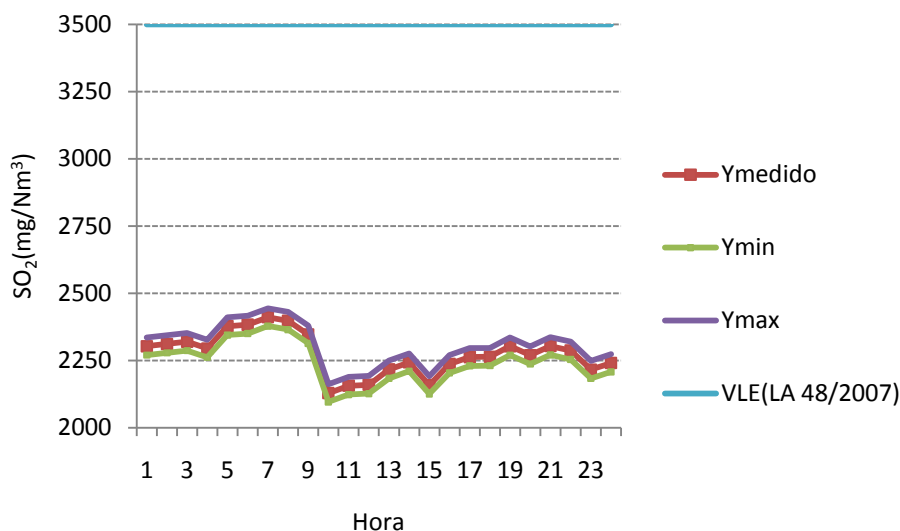


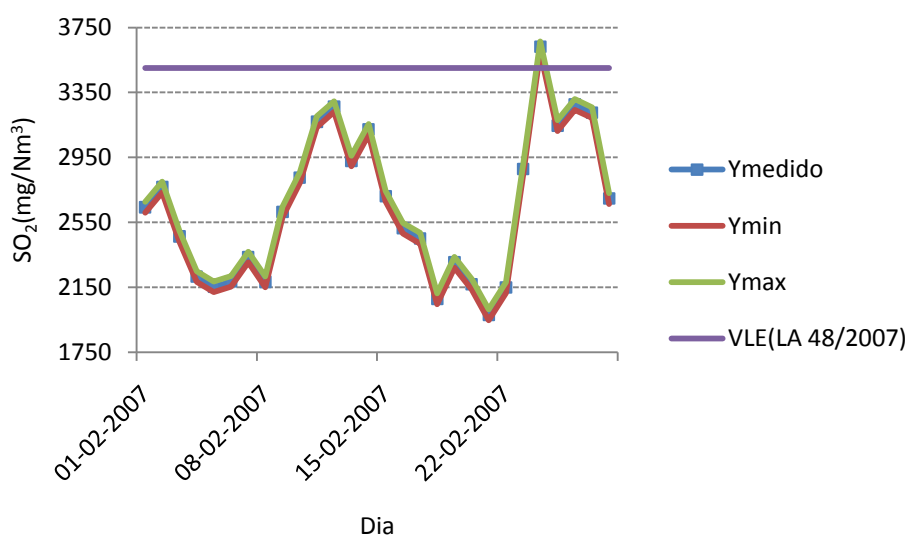
Gráfico 59 – Emissões horárias de SO<sub>2</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

Valor medido com uma oscilação ao longo do dia com uma incerteza média de 2,1%. Trata-se de um valor bom, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 3500 mg/Nm<sup>3</sup>.



**Gráfico 60** – Emissões horárias de  $\text{SO}_2$  referentes a 6 de Janeiro de 2007

Valor medido com oscilação ao longo do dia com uma incerteza média de 2,9%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $3500 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 61** – Emissões diárias em Fevereiro de  $\text{SO}_2$

Valor medido com grande oscilação ao longo do mês com uma incerteza média de 2,5%. Trata-se de um bom valor, no entanto houve um dia em que o valor limite de emissão que é de  $3500 \text{ mg/Nm}^3$  foi ultrapassado.

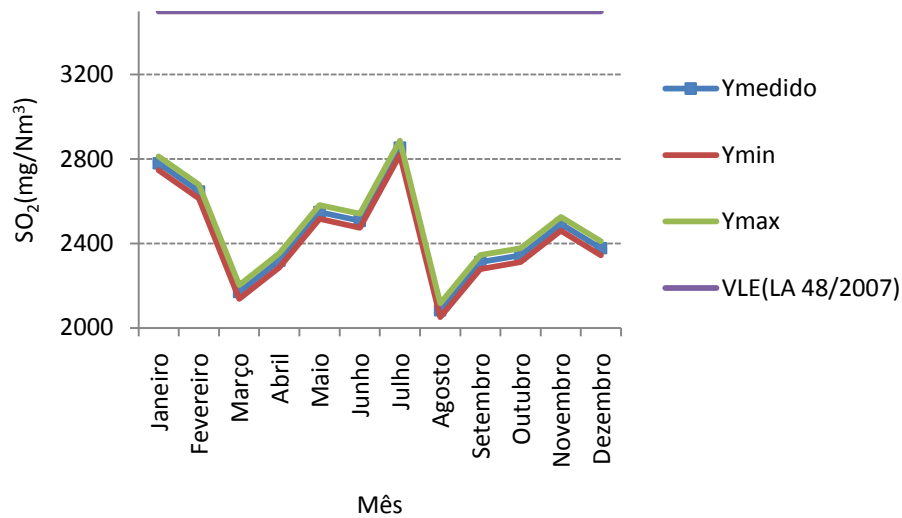


Gráfico 62 – Emissões mensais de SO<sub>2</sub>

Valor medido com oscilações ao longo do ano com uma incerteza média de 2,7%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 3500 mg/Nm<sup>3</sup>.

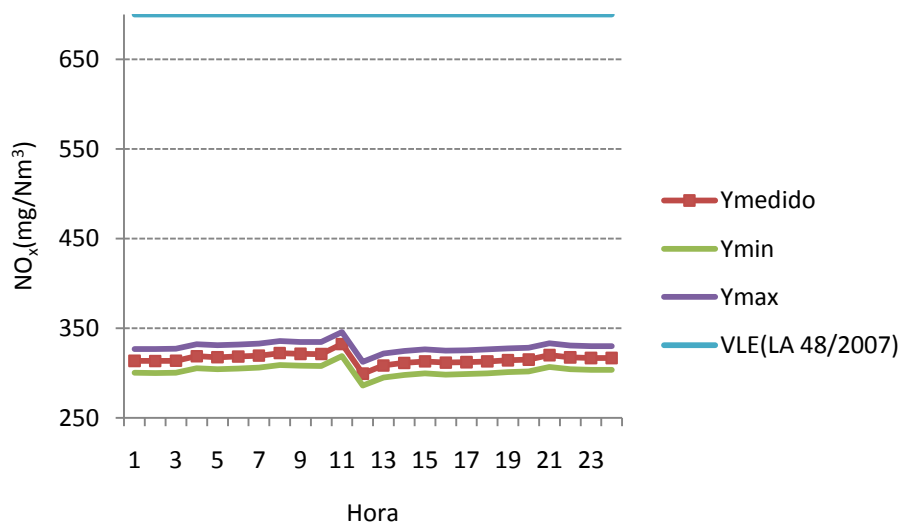
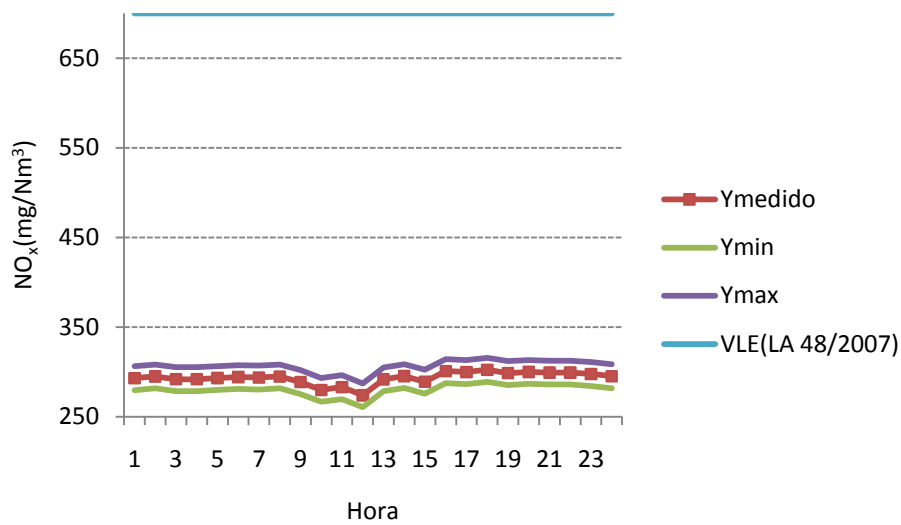


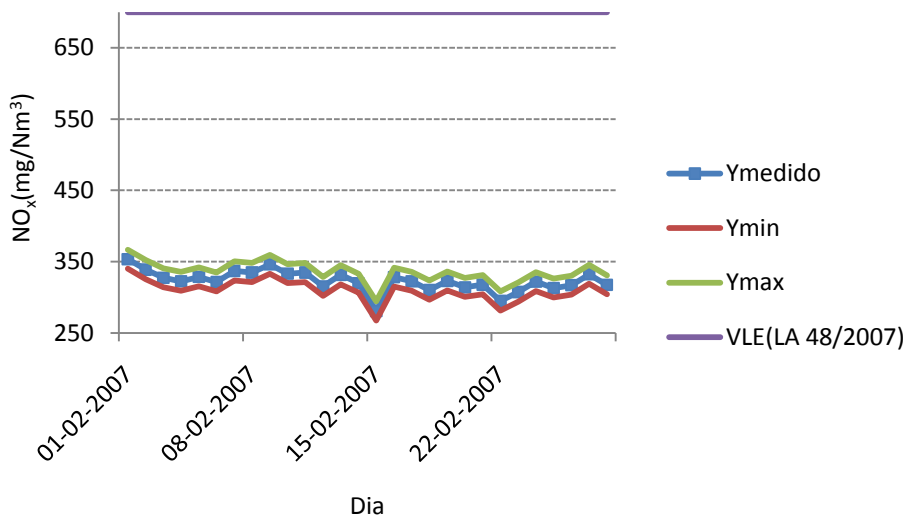
Gráfico 63 – Emissões horárias de NO<sub>x</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme ao longo do dia com uma incerteza média de 8,5%. Apesar de uma incerteza maior considera-se um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 700 mg/Nm<sup>3</sup>.



**Gráfico 64** – Emissões horárias de  $\text{NO}_x$  referentes a 6 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme ao longo do dia com uma incerteza média de 9,2%. Apesar de uma incerteza maior considera-se um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $700 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 65** – Emissões diárias em Fevereiro de  $\text{NO}_x$

Valor medido uniforme ao longo do mês com uma incerteza média de 8,4%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $700 \text{ mg/Nm}^3$ .

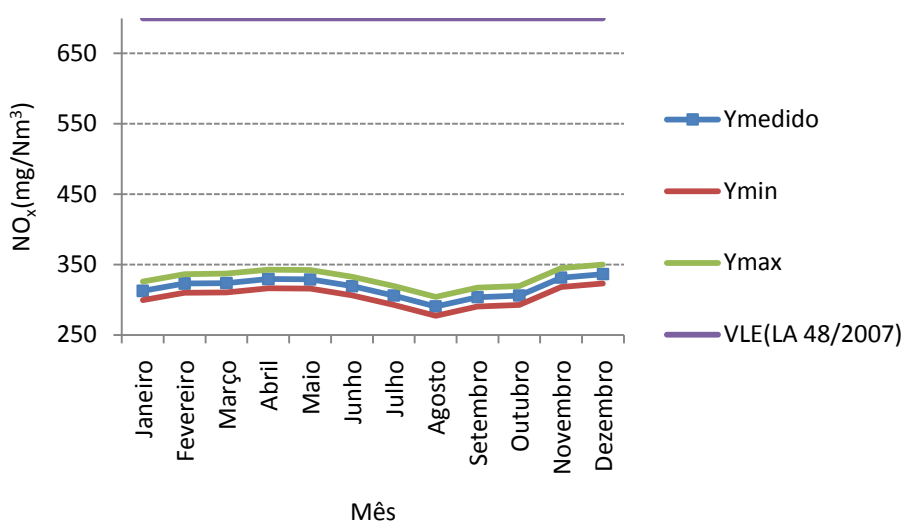


Gráfico 66 – Emissões mensais de NO<sub>x</sub>

Valor medido uniforme com uma incerteza média de 8,5%. Trata-se de um bom valor, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 700 mg/Nm<sup>3</sup>.

### 7.5.6.3 Forno HG-H1

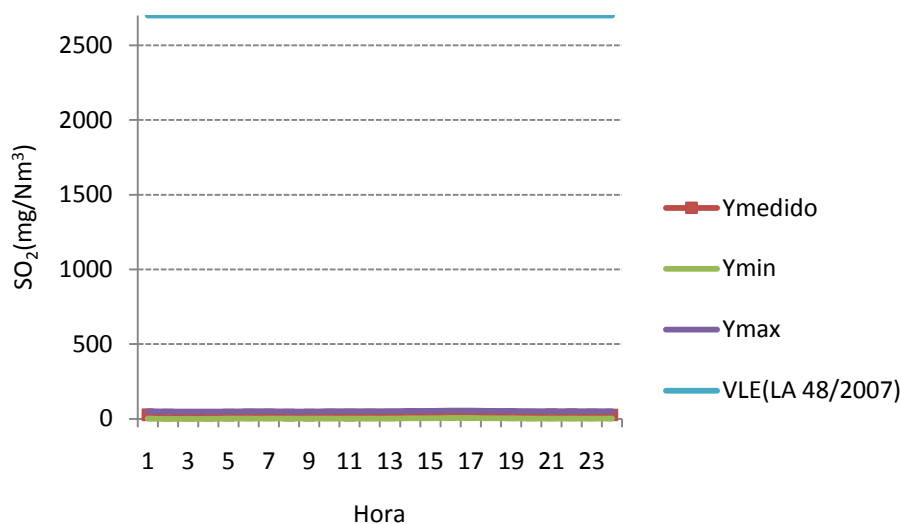
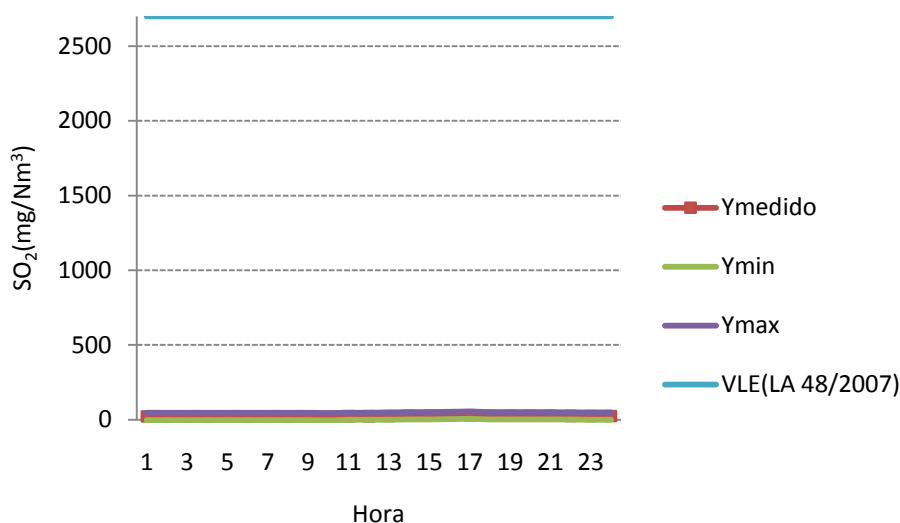


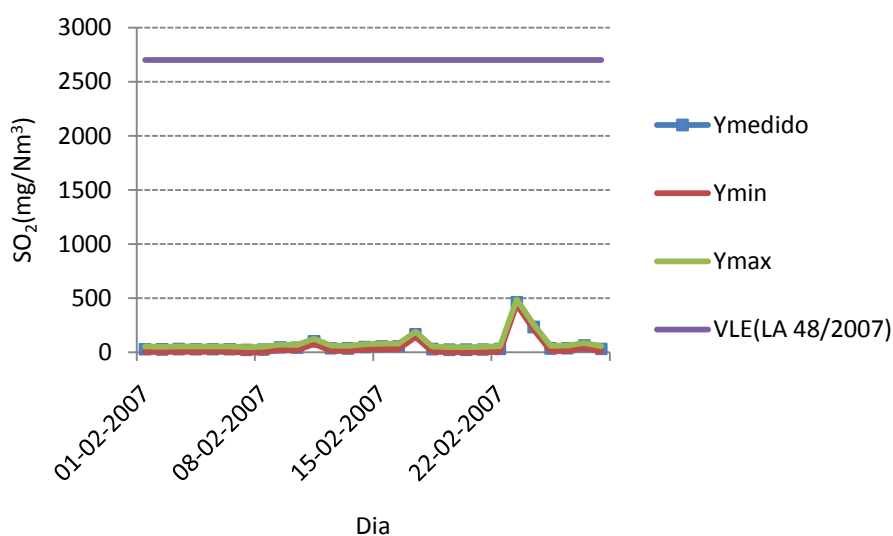
Gráfico 67 – Emissões horárias de SO<sub>2</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme ao longo do dia com uma incerteza média de 190,1%. Trata-se de um mau valor, embora abaixo do valor limite de emissão que é de 2700 mg/Nm<sup>3</sup>.



**Gráfico 68** – Emissões horárias de  $\text{SO}_2$  referentes a 6 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme ao longo do dia com uma incerteza média de 211,0%. Trata-se de um mau valor, embora abaixo do valor limite de emissão que é de  $2700 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 69** – Emissões diárias em Fevereiro de  $\text{SO}_2$

Valor medido com poucas oscilações ao longo do mês com uma incerteza média de 76,8%. Trata-se de um mau valor, embora abaixo do valor limite de emissão que é de  $2700 \text{ mg/Nm}^3$ .

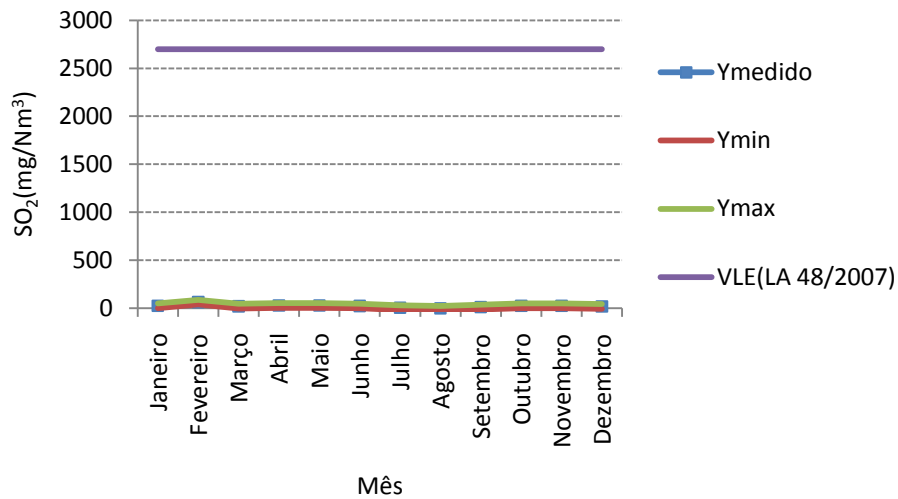


Gráfico 70 – Emissões mensais de SO<sub>2</sub>

Valor medido uniforme ao longo do ano com uma incerteza média de 205,8%. Trata-se de um mau valor, embora abaixo do valor limite de emissão que é de 2700 mg/Nm<sup>3</sup>.

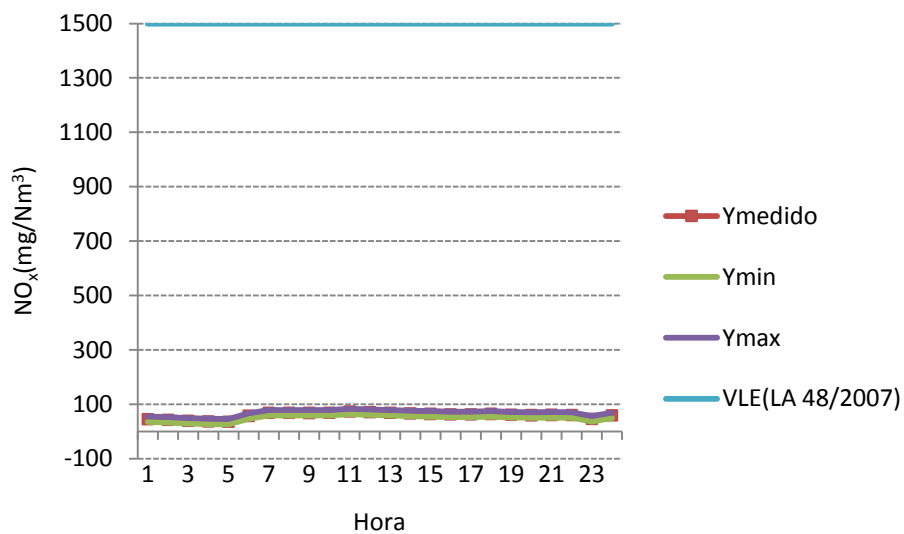
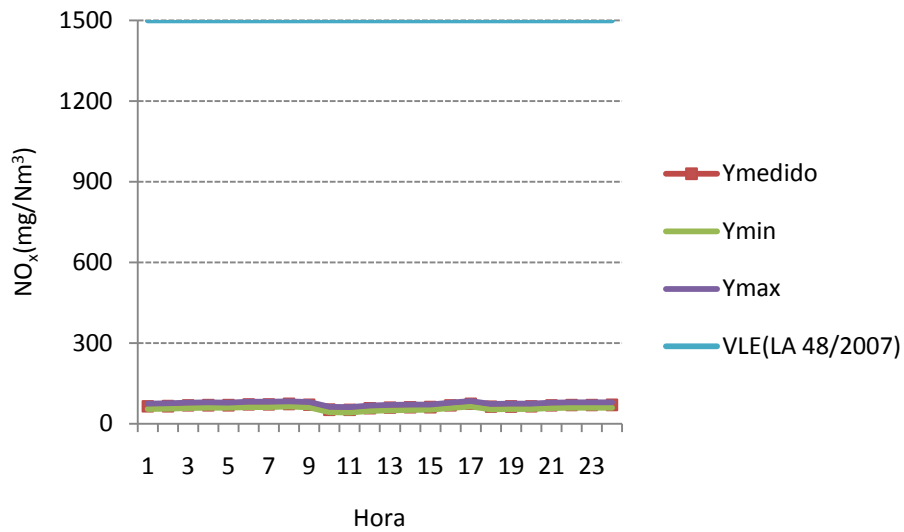


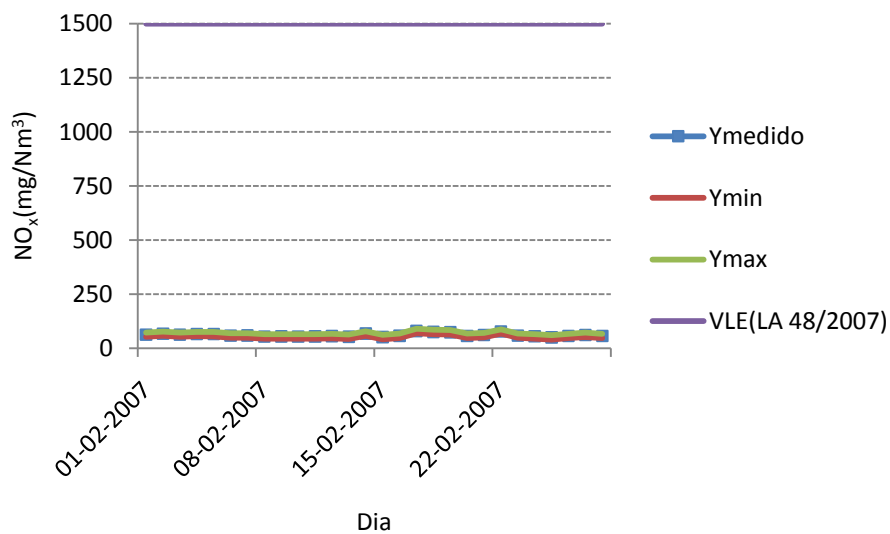
Gráfico 71 – Emissões horárias de NO<sub>x</sub> referentes a 1 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme ao longo do dia com uma incerteza média de 35,7%. Trata-se de um valor razoável, muito abaixo do valor limite de emissão que é de 1500 mg/Nm<sup>3</sup>.



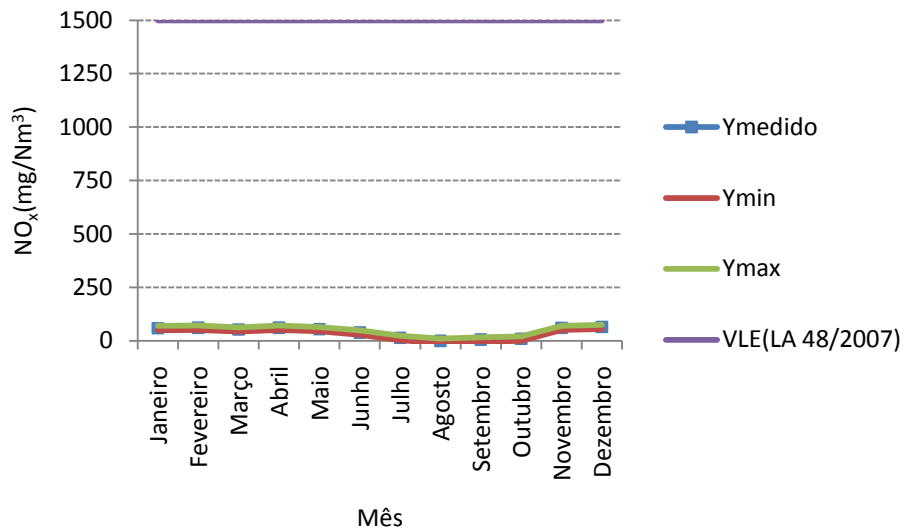
**Gráfico 72** – Emissões horárias de  $\text{NO}_x$  referentes a 6 de Janeiro de 2007

Valor medido uniforme ao longo do dia com uma incerteza média de 32,0%. Trata-se de um valor razoável, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $1500 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 73** – Emissões diárias em Fevereiro de  $\text{NO}_x$

Valor medido uniforme ao longo do mês com uma incerteza média de 34,1%. Trata-se de um valor razoável, muito abaixo do valor limite de emissão que é de  $1500 \text{ mg/Nm}^3$ .



**Gráfico 74** – Emissões mensais de  $\text{NO}_x$

Valor medido uniforme ao longo do ano com uma incerteza média de 51,7%. Trata-se de um mau valor, embora abaixo do valor limite de emissão que é de  $1500 \text{ mg/Nm}^3$ .



## 8 Considerações finais/Conclusão

Não obstante a existência de um guia [23] (GUM) e algumas ISOS [24], [25] que explicam como determinar as incertezas nos resultados das medições, a grande dificuldade deste projecto foi interpretar e aplicar na prática todos estas definições e conceitos normativos uma vez que existem muito poucos trabalhos publicados sobre a determinação prática de incertezas.

Sendo uma matéria de capital importância em todas as ciências é ela fundamental na Engenharia Química. A realização deste projecto envolveu o estudo de várias normas, legislação aplicável e uma pesquisa pormenorizada de vários artigos publicados sobre o tema das incertezas referenciados na bibliografia [28], [29], [34] e [37], que permitiram superar as dificuldades na concretização do trabalho

O facto de ser uma área onde existem poucos trabalhos realizados fez deste projecto um desafio permanente no intuito de poder dar um contributo a todos aqueles que se interessam pelo rigor científico.

O projecto de cálculo das incertezas nas medidas registadas pelos analisadores colocados na Chaminé Principal, Caldeira BF4 e Fornalha HG-H1, foi feito considerando os valores referentes ao ano de 2007, por este ter sido um ano em que a Refinaria de Sines teve um alto desempenho, a central eléctrica ter tido uma fiabilidade acima dos 99% assim como as principais unidades desta instalação petrolífera, e porque no ano de 2008 a mesma esteve parada durante 8 semanas motivada pela Paragem Técnica para manutenção, programada de quatro em quatro anos.

Muitos dos valores dos poluentes registados diariamente pelos analisadores compreendidos no período entre 14 e as 18 horas poderão não reflectir o valor “exacto” da medição pois existe uma rotina de manutenção de segunda a sexta-feira neste período para verificação das condições de funcionamento dos analisadores. A rotina demora cerca de 15 minutos pelo que não deverá afectar significativamente a média diária dos resultados.

Diariamente são feitas duas sopragens, que consistem na injeção de vapor de 24 bar na zona de convecção das caldeiras da central eléctrica e fornos da unidade de destilação atmosférica no período das 00H00 às 04H00 e das 20H00 às 24H00, onde estão montados os vários sopradores, para limpeza desta zona de modo a facilitar a passagem dos gases de combustão originados pela queima do combustível para a chaminé e portanto ser natural o aumento dos poluentes nas emissões atmosféricas no analisador da chaminé.

Consoante a percentagem de enxofre no *fuel* óleo de alimentação aos fornos da destilação e caldeiras (quatro) da central eléctrica, por serem os únicos consumidores deste combustível, assim se reflecte um maior ou menor valor dos poluentes.

As restantes fontes de emissão de poluentes que podem contribuir para um aumento das emissões consomem *fuel* – gás produzido pelas unidades de *Platforming* e FCC que alimentam



a rede, depois de este ter sido tratado nas unidades de amina para remoção do H<sub>2</sub>S produzido, não sendo por isso relevante o seu impacto ambiental desde que se garanta o bom funcionamento destas unidades. O controlo da pressão na rede de *fuel* – gás é feito com adição de gás natural e/ou propano produzido na unidade de fraccionamento de LPG.

Outros contribuintes para as emissões atmosféricas são os gases produzidos pelas águas ácidas, e a corrente gasosa proveniente das unidades de amina que irão ser convertidas nas unidades de enxofre para produção de enxofre líquido, indo os gases da sua combustão para a chaminé principal.

A tabela 27 mostra a média anual registada pelos 3 analisadores durante o ano de 2007 sem considerar as incertezas.

**Tabela 27** – Média anual dos poluentes medidos pelos analisadores sem incertezas (mg/Nm<sup>3</sup>)

<b>Poluente</b>	<b>CE-BF4 (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Chaminé Principal (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>HG-H1 (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>
SO <sub>2</sub>	1286,3	2528,0	25,5
NO <sub>x</sub>	411,4	332,6	43,5
Partículas	64,0	111,6	0,1

A tabela 28 mostra a média anual registada pelos 3 analisadores durante o ano de 2007 considerando as incertezas.

**Tabela 28** – Média anual dos poluentes medidos pelos analisadores com incertezas (mg/Nm<sup>3</sup>)

<b>Poluente</b>	<b>CE-BF4 (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Chaminé Principal (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>HG-H1 (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>
SO <sub>2</sub>	1286,3 ± 78	2528,0 ± 66	25,5 ± 49
NO <sub>x</sub>	411,4 ± 13	332,6 ± 27	43,5 ± 20
Partículas	64,0*	111,6*	0,1*

\* Não foi possível calcular as incertezas por não haver padrão.

O desempenho individual de cada analisador é mostrado nas tabelas 29, 30 e 31.



**Tabela 29** – Valores máximos e mínimos e respectivas incertezas dos poluentes registados pelo analisador ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) colocado na caldeira BF4

Poluente	Valor máximo ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	Dia / Hora	Valor mínimo ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	Dia / Hora
SO <sub>2</sub>	2430,3 ± 78	9AGO/10H00	515,6 ± 78	26MAR/13H00
NO <sub>x</sub>	640,6 ± 13	13SET/18H00	231,8 ± 13	19MAR/22H00
Partículas	408,2*	17MAI/06H00	0,5*	27MAR/23H00

Nota: Não há registo de valores nos períodos de 16ABR às 14H00 a 23ABR às 20H00, 31MAI às 10H00 a 4JUN às 16H00 e 19NOV às 20H00 a 22DEZ às 08H00, por mau funcionamento do analisador e/ou paragem da caldeira.

**Tabela 30** - Valores máximos e mínimos e respectivas incertezas dos poluentes registados pelo analisador ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) colocado na chaminé principal

Poluente	Valor máximo ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	Dia / Hora	Valor mínimo ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	Dia / Hora
SO <sub>2</sub>	4584,9 ± 66	23FEV/22H00	1434,7 ± 66	08MAR/09H00
NO <sub>x</sub>	706,9 ± 27	19JAN/12H00	93,4 ± 27	15JAN/08H00
Partículas	473,9*	19JUL/11H00	22,7*	25SET/12H00

Nota: Não há registo de valores no período de 17AGO às 10H00 a 17AGO às 24H00. Não há registo de valores para o poluente partículas nos períodos de 07ABR às 15H00 a 11ABR às 16H00, 10MAI às 02H00 a 11MAI às 04H00, 07SET às 22H00 a 09SETZ às 19H00 e 19DEZ às 08H00 a 24DEZ às 11H00 por mau funcionamento do analisador.

**Tabela 31** - Valores máximos e mínimos e respectivas incertezas dos poluentes registados pelo analisador ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) colocado na fornalha HG-H1

Poluente	Valor máximo ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	Dia / Hora	Valor mínimo ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	Dia / Hora
SO <sub>2</sub>	2095,1 ± 49	23FEV/22H00	5,5 ± 49	04DEZ/07H00
NO <sub>x</sub>	199,9 ± 20	27DEZ/12H00	0,3 ± 20	27SET/08H00
Partículas	8,3*	30DEZ/11H00	0,1*	05NOV/03H00

Nota: Não há registo de valores nos períodos de 21JUN às 11H00 a 29JUN às 02H00, 10JUL às 11H00 a 06SET às 11H00, 20SET às 11H00 a 27SETZ às 03H00, 06OUT às 13H00 a 07OUT às 08H00, 13OUT às 11H00



a 25OUT às 10H00 e 24NOV às 01H00 a 01DEZ às 17H00 por mau funcionamento do analisador e/ou paragem da unidade. Para o poluente  $\text{NO}_x$  não existe registo de valor para além dos anteriores no período de 28JAN às 18H00 a 30JAN às 17H00.

Da análise da tabela 28 podemos concluir que existe uma incerteza no valor medido do poluente  $\text{SO}_2$  de cerca de 6%(CE-BF4), 2,6%(Chaminé Principal) e 193%(HG-H1). A incerteza obtida deste poluente no analisador da caldeira pode ser explicada pelo facto da caldeira(CE-BF4) poder ter uma queima mista, isto é, tanto pode ter os seus quatro queimadores acesos a *fuel* gás como ter apenas 2 e os outros 2 estarem acesos a *fuel* óleo, e portanto serem diferentes as emissões originadas. A grande incerteza obtida no analisador da fornalha(HG-H1) pode ser explicada pelo facto das ramas tratadas terem uma qualidade variada, isto é, como se trata de um forno de uma unidade catalítica, consoante a carga é mais ou menos olefínica assim é necessário menos ou mais *fuel* gás, porque quando a carga é muito olefínica as reacções são exotérmicas e a permuta de calor faz aquecer a carga que vai ao forno necessitando deste modo de menos combustível. Por outro lado esta unidade tem muitas oscilações na percentagem de carga, por questões ambientais, quando as unidades de produção de enxofre estão avariadas ou na sua capacidade máxima, esta é a primeira unidade a reduzir carga por ser uma das principais contribuidoras.

No caso do analisador da Chaminé Principal esta incerteza é menor porque o caudal de fumos analisados é muito maior (as restantes unidades deste complexo) e portanto menos susceptível à variação quer de carga quer do tipo de combustível.

O procedimento de cálculo utilizado para determinação da incerteza parece-nos adequado pois foram obtidos resultados concordantes.

Para o poluente  $\text{NO}_x$  é de 3,2%(CE-BF4), 8,0%(Chaminé Principal) e 46%(HG-H1). Estes valores de incerteza obtidos podem também ser explicados pelas mesmas razões acima referidas para o poluente  $\text{SO}_2$ .

Se compararmos estes valores com o VLE da Licença Ambiental N°48/2007 concluímos que mesmo os valores afectados da respectiva incerteza se encontram abaixo dos valores limites e portanto a refinaria cumpriu com os limites legais previstos na licença ambiental. Por outro lado, a Licença Ambiental actualmente em vigor(LA N° 210/2008) reduziu em cerca de 15% o VLE do poluente  $\text{SO}_2$  e 43% o VLE do poluente  $\text{NO}_x$ , para os analisadores da caldeira e chaminé principal e 71%( $\text{SO}_2$ ) e 85%( $\text{NO}_x$ ) para o analisador da fornalha HG-H1, como pode ser verificado na tabela 32.



**Tabela 32** – Valores limites de emissão (VLE) LA N°48/2007, LA N° 210/2008 e Valores máximos medidos afectados da incerteza

Fonte	SO <sub>2</sub>			NO <sub>x</sub>			Partículas		
	LA N°48/2007 (mg/Nm <sup>3</sup> )	LA N°210/2008 (mg/Nm <sup>3</sup> )	Valores máximos medidos afectados da incerteza (mg/Nm <sup>3</sup> )	LA N°48/2007 (mg/Nm <sup>3</sup> )	LA N°210/2008 (mg/Nm <sup>3</sup> )	Valores máximos medidos afectados da incerteza (mg/Nm <sup>3</sup> )	LA N°48/2007 (mg/Nm <sup>3</sup> )	LA N°210/2008 (mg/Nm <sup>3</sup> )	Valores máximos medidos (mg/Nm <sup>3</sup> )
Caldeira CE-BF4	3500	3000	1364 <sup>1</sup> 2508 <sup>2</sup>	700	400	424 <sup>1</sup> 654 <sup>2</sup>	150	150	64 <sup>1</sup> 408 <sup>2</sup>
Chaminé Principal	3500	3000	2594 <sup>1</sup> 4651 <sup>2</sup>	700	400	360 <sup>1</sup> 734 <sup>2</sup>	150	150	112 <sup>1</sup> 474 <sup>2</sup>
Fornalha HG-H1	2700	850	75 <sup>1</sup> 2144 <sup>2</sup>	1500	250	64 <sup>1</sup> 220 <sup>2</sup>	300	50	0 <sup>1</sup> 8 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Média Anual; <sup>2</sup> Pico máximo anual

Da análise da tabela pode-se concluir que no ano de 2007 foram cumpridos os valores da LA N°48/2007. Conclui-se também que só o poluente NO<sub>x</sub> da caldeira CE-BF4 não cumpriu a LA N°210/2008 o que demonstra que estes valores ainda podem descer e ser melhorados.

Associado às necessidades de exploração e produção como garante da competitividade e sustentabilidade futura as empresas estão cada vez mais sujeitas a legislação específica e restritiva e cujo não cumprimento dos requisitos legais implica elevadas coimas e/ou paragem da sua actividade até resolução desse incumprimento.

O controlo da qualidade do ar passa, pelo cumprimento dos limites estabelecidos e por uma vigilância dos níveis atingidos pelos diversos poluentes, de modo a proteger a saúde humana e os ecossistemas.

Numa altura em que a Refinaria de Sines passa por uma nova reconfiguração, com construção de novas unidades e portanto com um potencial aumento das emissões gasosas para a atmosfera seria aconselhável um investimento em novos analisadores, de modo a melhorar o controlo das emissões.

Devido ao grande caudal de fumos que passa na chaminé principal seria vantajoso a montagem em paralelo de um novo analisador de modo a ter em contínuo a medida de um sempre que fosse necessária a manutenção e/ou avaria dum deles.

Como se pode constatar no anexo G os valores medidos pela Estação de Monte Chãos em Sines sobre a qualidade do ar não apresentam valores preocupantes em termos de concentrações elevadas de poluentes com efeito nocivo para a saúde humana, o que pode ser explicado pelo facto das emissões serem libertadas a uma altura superior a 200 metros e os ventos predominantes serem de Nordeste.



Numa época em que o paradigma da produção energética se encontra em torno da produção de energia mais limpa e se fomenta a utilização das energias renováveis é essencial no futuro a minimização e o controlo rigoroso dos poluentes originados pelas indústrias de transformação de combustíveis fósseis. Isso poderá passar pela montagem de precipitadores electrostáticos de modo a minimizar a produção de partículas, utilização de filtros e respectivos decantadores de modo a diminuir as emissões poluentes geradoras de efeito de estufa, respondendo assim ao grande objectivo do Protocolo de Quioto.



## 9 Bibliografia

- [1] Agência Portuguesa do Ambiente, visualizado durante o mês de Março de 2009  
<http://www.qualar.org>
- [2] Licença Ambiental nº48/2007.
- [3] Galp Energia, visualizado durante o mês de Abril de 2009  
<http://www.galpennergia.com/Galp+Energia/Portugues/a+Galp+Energia/grupo+galp+energia/grupo+galp+energia.htm>
- Galp Energia, visualizado durante o mês de Abril de 2009  
<http://www.galpennergia.com/Galp+Energia/Portugues/a+Galp+Energia/a+refinacao/refinacao.htm>
- Galp Energia, visualizado durante o mês de Abril de 2009  
[http://www.galpennergia.com/Galp+Energia/Portugues/a+Galp+Energia/a+refinacao/refinaria+sines/Ref\\_Sines\\_default.htm](http://www.galpennergia.com/Galp+Energia/Portugues/a+Galp+Energia/a+refinacao/refinaria+sines/Ref_Sines_default.htm)
- [4] Francisco Dias - Trabalho final de curso de Pós-Graduação em Segurança e Higiene do Trabalho (Dezembro 2007)
- [5] Portaria N°286/93 de 12 de Março
- [6] Decreto-Lei nº111/2002 de 16 Abril – Anexo I,II,III e VI
- [7] Agenda 21- Local São João da Madeira: "Qualidade do Ar e Energia" – Diagnóstico e Plano de Acção. Documento final (Julho2004)
- [8] "Programa Nacional para as Alterações Climáticas – versão 2001", realizado pela Comissão para as Alterações Climáticas (Março 2002)
- [9] Relatório da qualidade do ar 2007/2008 - Governo Regional dos Açores – Março 2009  
<http://www.azores.gov.pt/NR/rdonlyres/1D47C467-4651-4109-94B3-04AD1FE7BD26/0/RQualArRAA20072008.pdf>
- [10] Data Book de Ambiente e Segurança da Refinaria de Sines (2007). Galp Energia.
- [11] CCDR Alentejo: <http://www.qualar.org>
- [12] NP EN 13284-1:2001 – Emissões de fontes fixas. Determinação da concentração mássica de partículas em baixas concentrações. Parte 1: Método gravimétrico manual.
- [13] EN 14789:2005 – *Stationary Source Emissions – Determination of volume concentration of oxygen (O<sub>2</sub>) – Reference method – Paramagnetism.*
- [14] EN 15058:2006 – *Stationary Source Emissions – Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO) – Reference method: Non-dispersive infrared spectrometry.*
- [15] EN 14792:2005 – *Stationary Source Emissions – Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) – Reference method: Chemiluminescence.*
- [16] EPA 6 C– *Determination of sulphur dioxide emissions from stationary sources (instrumental analyzer procedure).*



- [17] EN 14181:2004 – *Stationary Source Emissions – Quality assurance of automated measuring.*
- [18] EN 14790:2005 – *Stationary Source Emissions – Determination of the water vapour in ducts.*
- [19] Relatório de calibração CE-BF4 – SONДАР – Amostragens e Tecnologias do Ar, LDA. Calibração dos sistemas automáticos de medição – Norma EN 14181:2004 / QAL2. (12/12/2008)
- [20] Relatório de calibração Chaminé Principal – SONДАР – Amostragens e Tecnologias do Ar, LDA. Calibração dos sistemas automáticos de medição – Norma EN 14181:2004 / QAL2. (12/12/2008)
- [21] Relatório de calibração HG-H1 – SONДАР – Amostragens e Tecnologias do Ar, LDA. Calibração dos sistemas automáticos de medição – Norma EN 14181:2004 / QAL2. (12/12/2008)
- [22] Relatório Operacional de 2007 – Galp Energia. Refinaria de Sines.
- [23] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*, Geneva, 1995.
- [24] Barry N. Taylor and Chris E. Kuyatt - *NIST Technical Note 1297, 1994 Edition “Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results”.*
- [25] ISO 20988:2007(E) – *Air quality – Guidelines for estimating measurement uncertainty.*  
DIRECTIVA 2001/80/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 23 de Outubro de 2001 relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão.
- [26] ISO / IEC Guia 98:1995, F.1.2.1
- [27] D.L. Massart et al., eds. *Chemometrics: a textbook – Amsterdam: Elsevier, 1990.* – Cap.V.
- [28] Manuel Matos, Helena Paulo, Hugo Silva, Vasco Matos, Nelson Silva (ISEL) – Cálculo de Incertezas: Folha de Cálculo Versus Programa Dedicado. (2004)
- [29] João F. P. Gomes, Vítor M. A. Cruz, Maria L. C. Ribeiro - *PRACTITIONER’S REPORT – “Estimation of uncertainty in the determination of nitrogen oxides emissions”.* Accred Qual Assur pp 138-145 (2006)
- [30] DIRECTIVA 2000/76/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 4 de Dezembro de 2000 relativa à incineração de resíduos.
- [31] D 7440-08 *Standard Practice for Characterizing Uncertainty in Air Quality Measurements.*
- [32] *Technical Guidance Note M20 (Quality assurance of continuous emission monitoring systems – application of BS EN 14181 and BS EN 13284-2).* Environment Agency. Version 2.1 (2008).
- [33] EN 13284-2:2004 – *Stationary source emissions – Determination of low range mass concentration of dust – Part 2: Automated measuring systems.*



- [34] João F. P. Gomes – “ASSESSMENT OF OPACIMETER CALIBRATION ON KRAFT PULP MILLS”. *Atmospheric Environment Vol. 32, N°4*, pp 659-664, 1998.
- [35] VDI 3950:1994 – *Calibration of automatic emission measuring instruments*.
- [36] ISO 11222:2002(E) – *Air quality – Determination of the uncertainty of the time average of air quality measurements*.
- [37] João F. P. Gomes – “Assessment of Opacimeter Calibration According to International Standard Organization 10155”. *Journal of the Air & Waste Management Association* (2001).
- [38] Paulo Cabral – Erros e Incertezas nas Medições. ISEP - Instituto Superior de Engenharia do Porto – Departamento de Física. (2004)
- [39] *International Vocabulary of basic and general terms in Metrology* (“VIM”) - ISO, 1993
- [40] VIM, 3ª edição – *Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos Básicos e Gerais e Termos Associados*. – IPQ, 2008 (tradução portuguesa do VIM de 2007). Ministério da Economia e da Inovação.
- [41] EURACHEM / CITAC Guide CG 4 – *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*, 2ed., 2000.
- [42] Eurolab - *European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories* – Technical Report N°1/2002 – June 2002 – “*Measurement Uncertainty in Testing*”.
- [43] Ricardo J. N. B. da Silva, Júlia R. Santos, M. F. G. F. C. Camões - “*A new terminology for the approaches to the quantification of the measurement uncertainty*”. *Accred Qual Assur* pp. 664-671 (2006)
- [44] Bertil Magnusson, Teemu Näykki, Håvard Hovind, Mikael Krysell – *NORDTEST Report: “HANDBOOK FOR CALCULATION OF MEASUREMENT UNCERTAINTY IN ENVIRONMENTAL LABORATORIES” - EDITION 2*



## Anexos



## **Anexo A - Terminologia VIM**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo B – Terminologia da Norma Portuguesa (EN 13284-1)**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo C – Terminologia ISO 11222:2002**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo D – Terminologia ISO 20988:2007 - GUM**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo E – Licença Ambiental da Refinaria de Sines**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo F – Valores Medidos dos Poluentes em 2007**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo G – Valores Medidos dos Poluentes em 2007 pela Estação Meteorológica de Monte Chãos**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo H – Programa de cálculo para determinação das incertezas**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## **Anexo I – Cálculos para determinação das incertezas**

Conteúdo disponibilizado em suporte informático.



## Anexo J – Equipamentos de Monitorização/Características

### Equipamento de Monitorização instalado na Chaminé Principal

#### BETA 5M

Parâmetros de Monitorização	Partículas, Velocidade, Temperatura
Princípio de Medição	Amostragem isocinética de partículas
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	BETA 5 M(C14)
Nº série	N149
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

#### ENVIRONNEMENT AC31M

Parâmetro	NO, NO <sub>x</sub>
Princípio de Medição	Quimiluminiscência
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	AC31M
Nº série	510
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

#### ENVIRONNEMENT AF21M

Parâmetro	SO <sub>2</sub>
Princípio de Medição	Ultravioleta
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	AF21M
Nº série	1045
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim



### ABB KENT TAYLOR

Parâmetro	O <sub>2</sub>
Princípio de Medição	Zircónio
Fabricante	ABB
Modelo	<i>Kent Taylor</i>
Nº série	xxxxxxxxx
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

### Equipamento de Monitorização instalado na caldeira CE-BF4

#### BETA 5M

Parâmetros de Monitorização	Partículas, Velocidade, Temperatura
Princípio de Medição	Amostragem isocinética de partículas
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	BETA 5 M(C14)
Nº série	N148
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

### ABB ADVANCE OPTIMA

Parâmetro	O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub>
Princípio de Medição	O <sub>2</sub> (Electroquímica); SO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> (Infravermelhos não Dispersivos)
Fabricante	ABB
Modelo	<i>Advance Optima</i>
Nº série	3.245683.2
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim



## Equipamento de Monitorização instalado na fornalha HG-H1

### BETA 5M

Parâmetros de Monitorização	Partículas, Velocidade, Temperatura
Princípio de Medição	Amostragem isocinética de partículas
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	BETA 5 M(C14)
Nº série	N147
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

### ENVIRONNEMENT AC31M

Parâmetro	NO, NO <sub>x</sub>
Princípio de Medição	Quimiluminiscência
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	AC31M
Nº série	728
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

### ENVIRONNEMENT AF21M

Parâmetro	SO <sub>2</sub>
Princípio de Medição	Ultravioleta
Fabricante	<i>Environnement</i>
Modelo	AF21M
Nº série	1245
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim



## ABB ZMT/231/000000/4002CE

Parâmetro	O <sub>2</sub>
Princípio de Medição	Zircónio
Fabricante	ABB
Modelo	Zmt/231/000000/4002CE
Nº série	N/17804/2/1
Aplicação	Monitorização em contínuo dos parâmetros acima referidos
Periodicidade de Manutenção/Calibração	Sempre que necessário
Documentação	Sim

## Características técnicas - Analisador AC31M

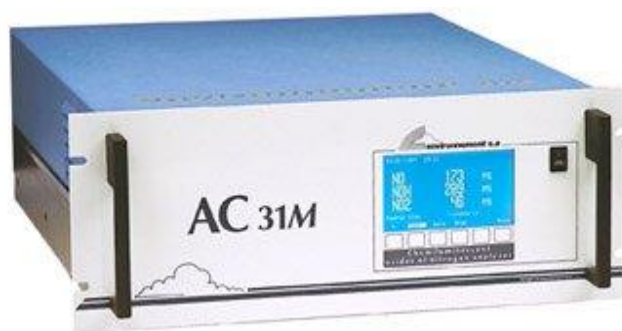


Figura 28 – Analisador de medição de NO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>x</sub>

Gama de medida (programável):	0.100-0.250-0.500-1.000-10.00ppm
Unidades:	ppm ou mg/m <sup>3</sup> (programável)
Ruído ( $\sigma$ ):	0.17ppb. (tempo de resposta automática)
Limite mínimo detectável ( $2\sigma$ ):	0.35ppb. (tempo de resposta automática)
Tempo de resposta (0-90%):	12-120" (programável)
Desvio do zero:	<1ppb / 24horas
Desvio de calibração:	<1% / 24horas
Linearidade:	$\pm 1\%$
Repetibilidade:	1%
Caudal da amostra:	0,57 litros / minuto
Caudal de Ozono:	0,13 litros / minuto
Câmara de pressão negativa:	60cmHg (bomba com KNF PM 7837-026)
Conversão de NO <sub>2</sub> → NO:	molibdénio a 320°C
Temperatura PM:	regulado para 12°C
Temperatura de reacção da câmara:	38°C
Display:	Alfanumérico – 2 x 20 dígitos



Teclado de controlo:	16 chaves de função
Saída de sinais:	2 saídas analógicas (ANA1 – ANA2) 0-1V, 0-10V, 0-20mA, 4-20mA 1 Saída analógica (ANA3) 0-1V, 0-10V ANA2 e ANA3 programável
Depósito de energia:	220V-50Hz (115V-60Hz se necessário) + Terra
Consumo:	750VA no arranque
Temperatura de trabalho:	+10 °C até + 35 °C
Impressão dos valores medidos:	Com impressora integrada (opcional) com 3 modos de operação: -impressão gráfica contínua (escala e velocidade programável); -histórico de 24 horas (valor de ¼ hora, escala programável); -impressão: manual (valor de ¼ hora) ou automático (período de ¼ hora a 24 horas).
Verificação de alarmes:	-Permanente: -Detecção e indicação de anomalias de funcionamento temperatura, caudais, parâmetros eléctricos; -medida limiar do excesso de NO NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> (programável).
Testes/diagnósticos para manutenção:	Seleccção de todos os parâmetros no teclado de controlo e <i>display</i> .
Cópias dos registos de dados em tempo real e em memória:	6 meses com bateria incorporada.
Conjunto de filtro de carvão activado e bomba:	Exterior.
Características operativas:	Não aplicável.
Características de armazenamento:	Temperatura: -10 °C a 60 °C.



## Analizador AF21M



**Figura 29** – Analizador de medição de SO<sub>2</sub>

Gama de medida (programável):	0.100-0.250-0.500-1.000-10.00ppm
Unidades:	ppm ou mg/m <sup>3</sup> (programável)
Ruído ( $\sigma$ ):	0,0005 ppm
Limite mínimo detectável ( $2\sigma$ ):	0,001 ppm
Tempo de resposta (0-90%):	90" (programável de 10 a 90")
Desvio do zero:	<1ppb / 7 dias (zero de referência em operação/24 horas)
Desvio de calibração:	<1% / 7 dias
Linearidade:	$\pm 1\%$
Influência da água:	Não
Influência da temperatura:	0,3 ppb/°C
Caudal da amostra:	cerca de 500 cc/min (bomba interna)
<i>Display:</i>	Alfanumérico –20 caracteres
Teclado de controlo:	12 chaves e 4 mestras
Saída de sinais:	1 saída analógica (ANA1) 0-1V, 0-10V, 0-20mA, 4-20mA 1 Saída analógica (ANA2) 0-4V
Depósito de energia:	220V-50Hz (115V-60Hz se necessário) + Terra
Consumo:	280VA no arranque 110 VA operação normal
Temperatura de trabalho:	+10 °C até + 35 °C
Expressão dos valores medidos:	¼ em ¼ hora por dia. Capacidade para 15 dias Histórico dos valores medidos de 1 ou 2 sensores analógicos externos.
Impressão dos valores medidos:	Com impressora integrada (opcional) com 3 modos de operação:



	<ul style="list-style-type: none"><li>-impressão gráfica contínua (escala e velocidade programável);</li><li>-histórico de 24 horas (valor de ¼ hora, escala programável);</li><li>-impressão: manual (valor de ¼ hora) ou automático (período de ¼ hora a 24 horas).</li></ul>
Verificação de alarmes:	<ul style="list-style-type: none"><li>-Permanente;</li><li>-Detecção e indicação de anomalias de funcionamento: temperatura exterior, caudal da amostra, energia UV, Tubo PM de alta voltagem;</li><li>-medida limiar programada de SO<sub>2</sub>, saída de range, falha de calibração.</li></ul>
Testes/diagnósticos para manutenção:	Seleccção de todos os parâmetros no teclado de controlo e <i>display</i> .
Cópias dos registos de dados em tempo real e em memória:	6 meses com bateria incorporada.
Características operativas:	Não aplicável.
Características de armazenamento:	Temperatura: -10 °C a 60 °C.

### Analizador BETA 5M



Figura 30 – Analizador de medição de PTS

Gama de medida:	partículas de 2 a 4000 mg/Nm <sup>3</sup>
Medidor Beta	limiar de detecção 0,1 mg
	precisão: 10% de 0,1 a 30 mg



Amostragem isocinética mantida por	
fluxo de gás dentro da conduta:	velocidade do gás de 4 a 40 m/s
Fonte radioactiva beta:	C <sub>14</sub> ; 3,66 Mbq; 10 anos
Receptor:	Computador <i>Geiger Muller</i>
Fita do filtro:	natureza: fibra de vidro reforçado Autonomia: 5 000 medidas por cada 50 dias
Dispositivo de aspiração do gás na conduta:	por um ejector pneumático alimentado a ar seco e sem óleo
Parâmetros metrológicos:	controlo permanente: medidor beta; <i>Venturi</i> ; temperaturas
Saídas de sinais:	8 saídas analógicas 0-1 V ou 0-20 mA (4-20 mA isolado) saída RS422 e/ou saída série RS 232 C (como opção); 1 saída de alarme geral por contacto de relés
Apresentação:	caixa de medida IP55 em poliéster revestida a fibra de vidro, dimensões: 750x750x300 mm - pés: 35 kg; cana de elevação em aço inoxidável 316L; caixa de suporte de medida em aço inoxidável 316L.
Potência:	220 V, 50Hz; consumo: 4 kVA máximo
Fornecimento de ar comprimido:	ar seco isento de óleo, pressão de 6 bar, caudal máximo: 30 Nm <sup>3</sup> /h
Temperatura de utilização:	-10 °C a 45 °C.