

pegop



Catarina Isabel Pereira Coelho

Controlo de Qualidade e Gestão
Ambiental aplicados a uma
Indústria Energética - PEGOP

2010



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Catarina Isabel Pereira Coelho

Controlo de Qualidade e Gestão
Ambiental aplicados a uma Indústria
Energética - PEGOP

Dissertacao apresentada para provas de
Mestrado em Quimica,
ramo de Controlo de Qualidade e Ambiente

2010



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“... N’um trabalho inteiramente novo não temos pretensão de ser completo e sempre exacto. Errámos, acaso, mais uma vez na apreciação dos factos: mas outros virão após nós que rectifiquem os nossos erros...”

Alexandre Herculano
(História de Portugal – Lisboa 1849, Vol. III, pág. 440)

AGRADECIMENTOS

Subjacente ao espírito de um estágio existe uma importante componente pedagógica, só possível de concretizar graças ao contacto com novas realidades e com as pessoas que lhes dão forma, razão pela qual não é possível deixar de expressar aqui o meu modesto agradecimento a um conjunto de entidades que contribuíram de forma indelével para mais este momento de aprendizagem.

A minha primeira palavra é dirigida à instituição de acolhimento, a Central Termoeléctrica do Pego - Pegop, SA, cujas instalações e quadro de pessoal técnico, constituem sem dúvida um óptimo exemplo para quem pretende enveredar por uma profissão na área de Controlo de Qualidade e Ambiente.

Assim, não poderei deixar de expressar o meu agradecimento ao Engenheiro Felicíssimo Matos, Chefe da Química da Pegop, SA, pela dedicação e vontade de fazer mais pelo desenvolvimento, modernização e gestão da Pegop.

Como não podia deixar de ser, agradecer também ao responsável pela condução pedagógica e profissional deste estágio, o Dr. Jorge Luís Costa Pereira, pela disponibilidade logo demonstrada em aceitar a tarefa de me orientar, pelo apoio incondicional e pelo conhecimento transmitido essencial na minha formação pessoal e profissional.

O meu próximo agradecimento é dirigido a todos os trabalhadores da Pegop, e constitui um reconhecimento tão incontornável como desnecessário. Incontornável porque o empenho, profissionalismo e dedicação que todos demonstraram no decurso desta experiência ficou patente, e desnecessário porque o sentimento de amizade que se desenvolveu com os meus colegas, cujo contributo inestimável potenciou frutuosas discussões, dispensaria à partida qualquer tipo de agradecimento formal.

Por último, dirijo-me a um conjunto de pessoas que são e serão insubstituíveis nesta e noutras fases da minha vida, cujas palavras de agradecimento são insignificantes comparando com a importância do seu contributo – Mãe, Pai, Irmão e Rui, obrigado.

OBJECTIVOS

O objectivo geral deste projecto, como fase integrante do Mestrado em Química, teve como principal foco alcançar um nível de conhecimento, desenvolvimento pessoal e experiência nas áreas de técnicas laboratoriais de química, gestão e controlo de qualidade de um laboratório químico certificado ou acreditado, técnicas de controlo ambiental, auditorias internas e externas e Sistemas de Gestão da Qualidade, de modo a permitir a concretização de bases sustentáveis para crescer profissionalmente com sucesso.

RESUMO

O tema da Qualidade, ou simplesmente o termo *Qualidade*, é nos dias de hoje, cada vez mais utilizado pelos prestadores de serviços ou produtos (visando a sobrevivência no mercado) e cada vez mais exigido pelos consumidores (dada a crescente oferta de produtos). Explorando o tema, deparamo-nos com um conceito subjacente, o *Controlo de Qualidade*, que não é mais que o desenvolvimento de ferramentas que asseguram que os produtos ou serviços são projetados e produzidos de acordo com as expectativas dos consumidores, ou ainda, superando-as.

A presente dissertação teve como base o desenvolvimento, implementação e teste em condições reais de métodos de ensaio que, de alguma forma, tenha sido provado que tais métodos executam e conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida, ou seja, a validação de métodos de ensaio.

Para tal, utilizaram-se as instalações de uma Central Termoelétrica (Pegop), fez-se uso de pesquisa bibliográfica normativa e utilizaram-se ferramentas estatísticas para interpretação de resultados.

ABSTRACT

The theme of Quality, or simply the term quality is nowadays increasingly used by service providers or products (in order to survive in the market) and increasingly demanded by consumers (given the increasing availability of products). Exploring this theme, we are faced with another concept, Quality Control, which is not more than the development of tools to ensure that products or services are designed and produced in accordance with the expectations of consumers, or even exceeding them.

This work was based on the development, implementation and testing under real conditions of test methods that, somehow, has been proven that such methods perform and conduct a credible and appropriate to the desired quality, ie the validation of methods test.

To this end, we used the facilities of a Thermal Power Plant (Pegop), were made use of normative literature and statistical tools were used for interpreting results.

PREFÁCIO

O presente trabalho foi desenvolvido em cinco capítulos e anexos, onde no Capítulo 2, irá ser feita a contextualização do projecto desenvolvido, ou seja, será apresentada a Central Termoeléctrica do Pego e exposto o seu desenvolvimento e funcionamento geral e actual, de modo a que seja perceptível o envolvimento dos objectivos a que me propus, bem como descrever o funcionamento geral do laboratório químico, e de uma forma mais específica, irão não só ser descritos os aspectos importantes da sua rotina relativamente ao controlo de qualidade, mas também irão ser identificados os pontos relevantes pelos quais prossegui o meu desenvolvimento de casos concretos de estudo.

Ainda no mesmo capítulo e de uma forma mais teórica, irá ser desenvolvida a temática da Qualidade, uma área inovadora e cada vez mais importante e necessária, bem como os temas Controlo Estatístico e Validação de Métodos de Análise que constituíram a base do tratamento e apresentação dos resultados obtidos.

Seguidamente e enquadrado o projecto desenvolvido, irão ser apresentados nos Capítulos 3 e 4 todos os casos práticos, ou seja, irão ser identificados, expostos, examinados e discutidos concreta e objectivamente todos os estudos realizados, bem como as respectivas e possíveis notas conclusivas no Capítulo 5.

Ressalva-se ainda que , quanto à representação dos números utilizou-se a notação internacional em que o ponto representa o separador decimal em vez da notação portuguesa. Esta simplificação permitiu, de uma forma expedita e coerente, transferir a informação de cálculo obtida com folhas de cálculo e com outras ferramentas de cálculo para o texto sem outro tipo de dificuldades de conversão de formato.

Sempre que possível e adequado, os valores estimados estão representados com a sua incerteza associada, respectivo erro padrão, indicada entre parêntesis, seguida das respectivas unidades, por forma a conferir maior significado estatístico aos resultados obtidos.

SIGLAS E ABREVIATURAS

μ - valor exacto

% RE – Taxa de Recuperação

APA – Agencia Portuguesa do Ambiente

b – declive

CAPS – Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde

DS^2 – Diferença entre variâncias

EDP – Electricidade de Portugal

EMAS - Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria

F - Teste de Fisher

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

FDS – Ficha de Dados de Segurança

FGD – Flue Gás Desulfurization

G - Teste de Grubbs

IPAC – Instituto Português de Acreditação

ISO – International Standart Organisation

ITA – Instalação de Tratamento de Águas

ITEL – Instalação de Tratamento de Efluentes Líquidos

ITEQ – Instalação de Tratamento de Efluentes Químicos

LCPD – Directivas para instalações de combustão em grande escala (do Inglês, Large Combustion Plan Directive)

LD – Limite de Detecção

LIA – Linha Inferior de Aviso

LIC - Linha Inferior de Controlo

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

LQ - Limite de Quantificação

LSA – Linha Superior de Aviso

LSC – Linha Superior de Controlo

MRC – Material de Referência Certificado

MRI – Material de Referência Interno

NO_x – Óxidos de Azoto

NP – Norma Portuguesa

NSS – Núcleo de Saúde e Segurança

OHSAS – Occupational Health, Safety and Security

PA – Política Ambiental

PDCA – Plan Do Check Act

PEI – Plano de Emergência Interno

RoSPA - Royal Society for the Prevention of Accidents

R - Coeficiente de correlação

SCPCV – Sistema de Controlo de Produção de Cinzas Volantes

SCR – Redução Catalítica Selectiva (do Inglês, Selective Catalytic Reduction)

SGA – Sistema de Gestão Ambiental

SGQ – Sistema de Gestão da Qualidade

S^2 - Estimativa recombinada

$S_{i(T.O.)}$ - Precisão intermédia

s - Desvio padrão

TAP – Turbina de Alta Pressão

TBP – Turbina de Baixa Pressão

TMP – Turbina de Média Pressão

t – t-student

V_{x_0} - Coeficiente de Variação

\bar{X} – Média

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJECTIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.2	METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO	3
1.2.1	<i>Cronograma de Trabalho</i>	4
2	FUNDAMENTAÇÃO	5
2.1	A EMPRESA.....	6
2.1.1	<i>Funcionamento Geral da Central Termoeléctrica do Pego</i>	8
2.1.2	<i>Políticas da Pegop</i>	15
2.1.3	<i>Laboratório Químico</i>	16
2.2	QUALIDADE.....	20
2.2.1	<i>O Enquadramento Histórico da Qualidade</i>	20
2.2.2	<i>Sistema da Qualidade</i>	21
2.2.3	<i>As Normas ISO</i>	23
2.2.4	<i>NP EN 450</i>	28
2.2.5	<i>Certificação e Acreditação</i>	30
2.3	CONTROLO ESTATÍSTICO	32
2.3.1	<i>Média e Desvio Padrão</i>	33
2.3.2	<i>Outliers</i>	33
2.3.3	<i>Comparação de uma estimativa com um valor conhecido</i>	34
2.3.4	<i>Teste-de Fisher</i>	35
2.3.5	<i>Comparação de duas estimativas</i>	36
2.3.6	<i>ANOVA de factor único com réplicas</i>	36
2.4	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIO.....	37
2.4.1	<i>Especificidade e selectividade</i>	39
2.4.2	<i>Gama de trabalho</i>	39
2.4.3	<i>Linearidade</i>	41
2.4.4	<i>Limiares Analíticos</i>	43
2.4.5	<i>Precisão</i>	44
2.4.6	<i>Exactidão</i>	45
2.4.7	<i>Cartas de controlo</i>	45

3	PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1	SISTEMA DE GESTÃO AMBIENTAL	48
3.1.1	<i>Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde.....</i>	<i>48</i>
3.1.2	<i>Impacto do Projecto de Dessulfurização e Desnitificação nas Emissões de Gases.....</i>	<i>51</i>
3.2	CONTROLO QUÍMICO DE QUALIDADE	52
3.2.1	<i>LCPD (Large Combustion Plan Directive)</i>	<i>52</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	SISTEMA DE GESTÃO AMBIENTAL	59
4.1.1	<i>Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde.....</i>	<i>59</i>
4.1.2	<i>Impacto do Projecto de Dessulfurização e Desnitificação nas Emissões de Gases.....</i>	<i>63</i>
4.2	CONTROLO QUÍMICO DE QUALIDADE	67
4.2.1	<i>LCPD.....</i>	<i>68</i>
5	CONCLUSÕES.....	84
	BIBLIOGRAFIA.....	87
	ANEXOS.....	89
A.1	EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DE FÓRMULAS DE CONTROLO ESTATÍSTICO (SUB-SECÇÃO 2.3)	90
A.2	TABELAS ESTATÍSTICAS.....	93
A.3	CÁLCULOS DO ENQUADRAMENTO SEVESO	95
A.4	PROCEDIMENTO RELATIVO AO SISTEMA DE CONTROLO DE AGENTES PERIGOSOS PARA A SAÚDE:.....	97
A.5	NOVO PROCEDIMENTO RELATIVO AO SISTEMA DE CONTROLO DE AGENTES PERIGOSOS PARA A SAÚDE	100
A.6	PROCEDIMENTOS DE DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE CONTROLO RELATIVOS AO PROJECTO DE DESSULFURIZAÇÃO.	106
A.7	PROCEDIMENTOS DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS NO GESSO E DE AFERIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE NITRATO DE PRATA E TIOCIANATO DE AMÓNIA.	117
A.8	PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DA HUMIDADE NO GESSO	123
A.9	PROCEDIMENTOS DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AMÓNIA NA CINZA E PARA A REALIZAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	125
A.10	RESULTADOS DO ESTUDO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA AMÓNIA.....	130
	ÍNDICES.....	135
5.1	ÍNDICE DE FIGURAS.....	136
5.2	ÍNDICE DE TABELAS.....	137

1 INTRODUÇÃO

O presente relatório surge na sequência lógica da prossecução dos estudos do Mestrado em Química, especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente, ministrado pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC) e conta com a orientação do Dr. Jorge Costa Pereira, Docente da FCTUC, e do Eng. Felicíssimo Matos, Chefe da Química da Pegop.

O desenvolvimento do projecto de Mestrado, deverá atender a dois aspectos gerais, o desenvolvimento e aprofundar de conhecimentos na área que se pretende tornar integrante do futuro profissional e a preparação pessoal para a iniciação daquilo em que se criou bases durante anos – o mundo do trabalho. Assim, reunindo a Pegop todas as condições para evolução pessoal e profissional na área de Controlo de Qualidade e Ambiente, foi escolhida esta instalação para expandir os objectivos que irão ser enunciados seguidamente e descritos durante o presente trabalho escrito.

Neste sentido a área temática que se elegeu como tema de investigação neste projecto pode designar-se genericamente por *Controlo de Qualidade e Gestão Ambiental aplicados a uma Indústria Energética – PEGOP*.

1.1 Objectivos Específicos

No presente projecto podem definir-se vários objectivos específicos que têm como base o objectivo geral apresentado. O primeiro objectivo passa por contactar com a realidade de um laboratório químico que possui na sua política de trabalho, o desenvolvimento e inovação dentro dos padrões das melhores práticas internacionais com sentido de responsabilidade e profissionalismo de modo a obter a integração no ambiente de desenvolvimento do projecto.

De uma forma mais específica, absorver o funcionamento do Sistema de Gestão da Qualidade num laboratório químico que obedece a um conjunto de regras e normas de acordo com a legislação e possui deveres não só para com a empresa, mas também para com a sociedade, parece fazer todo o sentido na prossecução dos estudos na vertente de Controlo de Qualidade.

Devido ao facto de existir um projecto ainda recente e pouco explorado na empresa, o projecto de dessulfurização e desnitrificação, objectiva-se melhorar, desenvolver e caracterizar técnicas laboratoriais, nomeadamente relativas ao gesso (produto proveniente do projecto de dessulfurização), pretendendo-se que este seja comercializado de modo a rentabilizar o produto obtido da preocupação de minimizar os efeitos sobre o ambiente e populações locais.

Numa fase posterior e após o desenvolvimento de estudos de optimização de técnicas laboratoriais, é imperativo a caracterização e validação de métodos de análise.

Sendo este um projecto desenvolvido para o Mestrado em Química, vertende de Controlo de Qualidade e Ambiente, tentar-se-á contactar, participar e desenvolver projectos de acordo com o Sistema de Gestão Ambiental, nomeadamente o cálculo do nível de perigosidade da instalação de acordo com a realização de um inventário de substâncias perigosas, bem como o desenvolvimento de um procedimento que permita a gestão deste.

Um estudo de emissões de gases, nomeadamente SO₂, NO_x e partículas, parece fazer todo o sentido, de modo a poder ser confirmada e justificada a implementação de um projecto de dessulfurização e desnitrificação, pelo que, este estudo fará também parte dos objectivos deste trabalho.

1.2 Metodologia de Investigação

De acordo com o referido objectivo geral procurou-se, durante todo o período de desenvolvimento deste projecto, comportar e manter sempre o mais próximo possível da realidade da empresa e não considerar como um projecto pessoal.

Assim, inicialmente, foi tomado conhecimento de todo o funcionamento da Pegop, como Central Termoeléctrica, através da leitura de documentos internos e visitas à instalação, pois apenas é possível desenvolver projectos com sucesso tendo conhecimento do alvo a que estes se propõem.

Seguidamente, foi imperativo participar em estudos e objectivos presentes e em desenvolvimento na empresa, de modo a permitir a integração e contacto com a realidade da metodologia, desenvolvimento e concretização de projectos.

Desenvolvida a autonomia necessária, transmitida pela aquisição de conhecimentos gerais da empresa, procurou-se então, desenvolver os objectivos específicos. Esquemáticamente, a metodologia de estudo, pode descrever-se de acordo com a Figura 1.1.

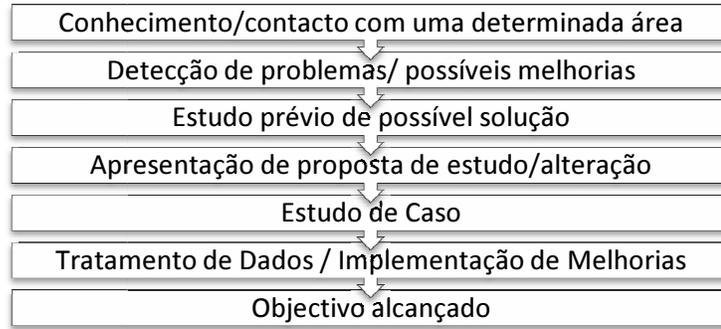


Figura 1.1 - Esquema elucidativo da metodologia de trabalho definida.

Assim, foi possível adquirir conhecimentos, contactar com novas realidades, desenvolver a capacidade de melhoria e de resolver problemas e também contribuir para o desenvolvimento da empresa de acordo com as suas políticas e princípios.

1.2.1 Cronograma de Trabalho

A realização de um projecto que tem na sua envolvente várias áreas e temas, exige uma organização temporal delicada de modo a que não haja dispersão dos objectivos definidos e estes sejam cumpridos da melhor forma. Assim, procurou-se estabelecer períodos mensais para cada tarefa, sendo a duração destes determinada de acordo com a extensão de trabalho existente e organizada de acordo com o cronograma de trabalho identificado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Cronograma de Trabalho.

Tarefas	Meses									
	OUT.	NOV.	DEZ.	JAN.	FEV.	MAR.	ABR.	MAI.	JUN.	
Integração e caracterização da empresa e seu funcionamento										
Optimização e caracterização de técnicas laboratoriais - LCPD										
Validação de Curvas de Calibração e Métodos de Ensaio										
Tratamento de Dados										
Sistema de Gestão Ambiental										
Redacção Dissertação de Mestrado										

2 FUNDAMENTAÇÃO

O presente capítulo objectiva enquadrar o leitor na envolvente do projecto desenvolvido, ou seja, não só apresentar a empresa e o meio envolvente do trabalho desenvolvido, mas também será imperativo elucidar o leitor da importância do conceito Qualidade, bem como a sua aplicabilidade, desde o seu início até ao desenvolvimento actual e cada vez mais indispensável na indústria, independentemente da sua área de actuação.

Irá ser também desenvolvido o tema de Controlo Estatístico dada a importância desta ferramenta no desenvolvimento deste Projecto, pois a base e fundamentação de todos os resultados e sua discussão terá sido a estatística aplicada aos resultados obtidos.

Por último mas não menos importante, e sendo este um capítulo introdutório, irá desenvolver-se de uma forma superficial, as técnicas de Validação de Métodos Analíticos, pois constitui um objectivo no desenvolvimento do Projecto aqui apresentado.

Ambiciona-se assim, que o leitor aquando da leitura dos casos práticos de estudo, consiga perceber o âmbito de desenvolvimento dos objectivos propostos e a sua importância não só enquanto objecto de estudo para obtenção e tratamento de dados, mas também como contributo para o desenvolvimento da empresa.

2.1 A Empresa

Nos anos 70 com a crescente necessidade de energia eléctrica a propagar-se exponencialmente pelo país, e existindo apenas pequenas unidades de produção de energia, surge uma empresa que visa a união de todas as empresas de produção, transporte e distribuição de Portugal Continental – a EDP (Electricidade de Portugal). Esta possui como principais objectivos, integrar a distribuição dos municípios e melhorar a qualidade da rede, continuar o processo de electrificação do território nacional e definir uma tarifa uniforme para todo o país, resultando assim numa empresa responsável não só pelo transporte e distribuição da Energia Eléctrica, mas também por 95% da sua produção total.

Assim, a Pegop – Energia Eléctrica, S. A. surge na sequência da transferência do título de propriedade da Central Termoeléctrica do Pego da EDP (Energia de Portugal) para a Tejo Energia, no dia 24 de Novembro de 1993, ficando esta responsável pelas áreas de operação e manutenção da Central.

Sendo uma Central Termoelétrica, uma instalação industrial que visa a produção de energia eléctrica a partir da geração de calor, geralmente por combustão de combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural ou carvão, e sendo a Central Termoelétrica do Pego uma central a carvão, a Pegop assumiu as seguintes funções e responsabilidades técnico-administrativas:

- Controlo das entregas e armazenagem do carvão;
- Manutenção do ramal ferroviário;
- Preparação de Procedimentos;
- Implementação de sistemas de Segurança e Gestão Ambiental.

Actualmente, a Pegop dispõe da organização demonstrada na Figura 2.1:

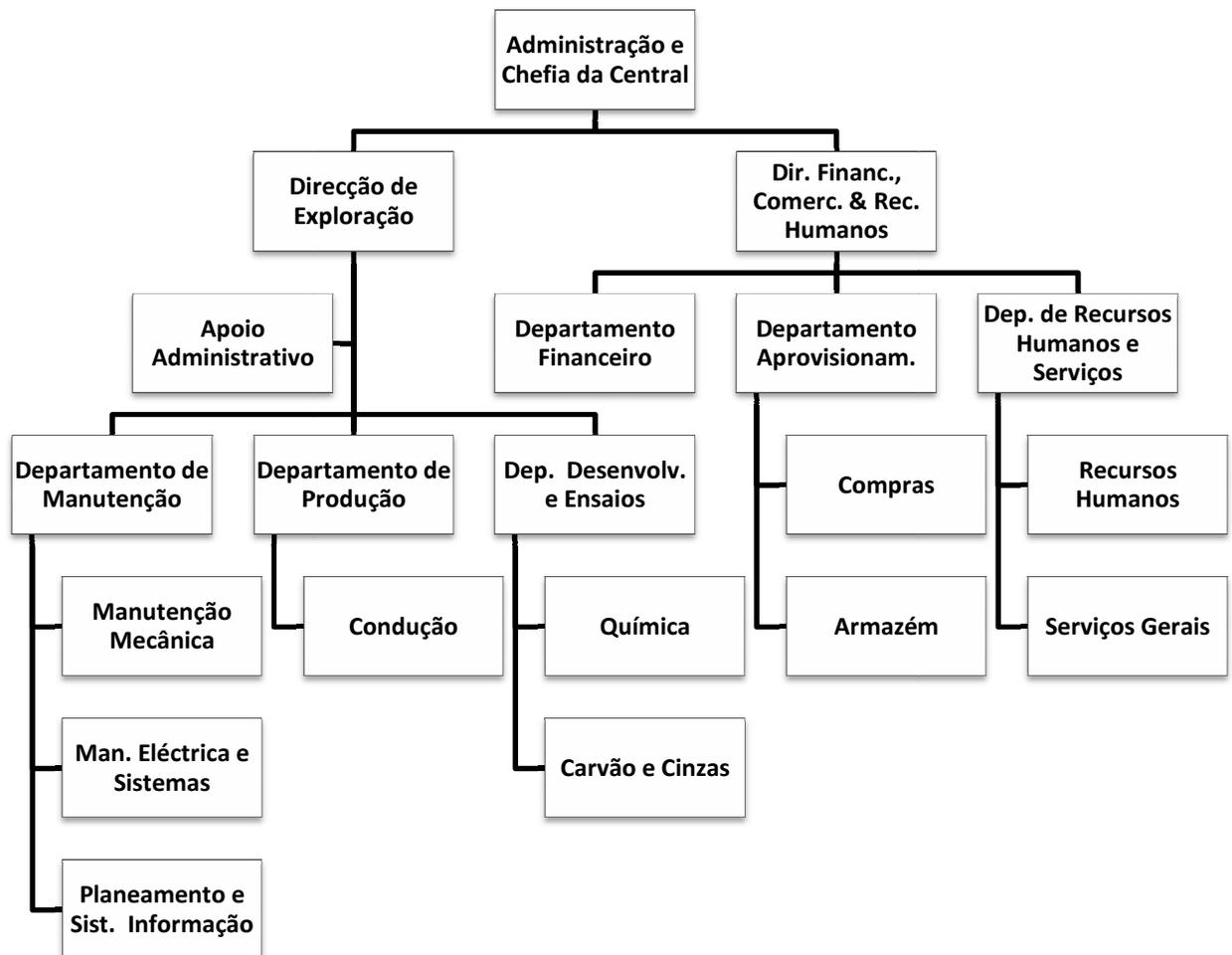


Figura 2.1 - Organograma da Pegop evidenciando os sectores de direcção da exploração e de gestão de recursos.

2.1.1 Funcionamento Geral da Central Termoeléctrica do Pego

É importante para o leitor, perceber genericamente os processos principais desde a chegada do carvão à central, até a produção de Energia. Assim, irá representar-se esquematicamente, o funcionamento da central, relativamente à produção. Note-se ainda que a Central é constituída por dois grupos idênticos mas independentes, pelo que todas as instalações referentes à produção de Energia existem em duplicado.

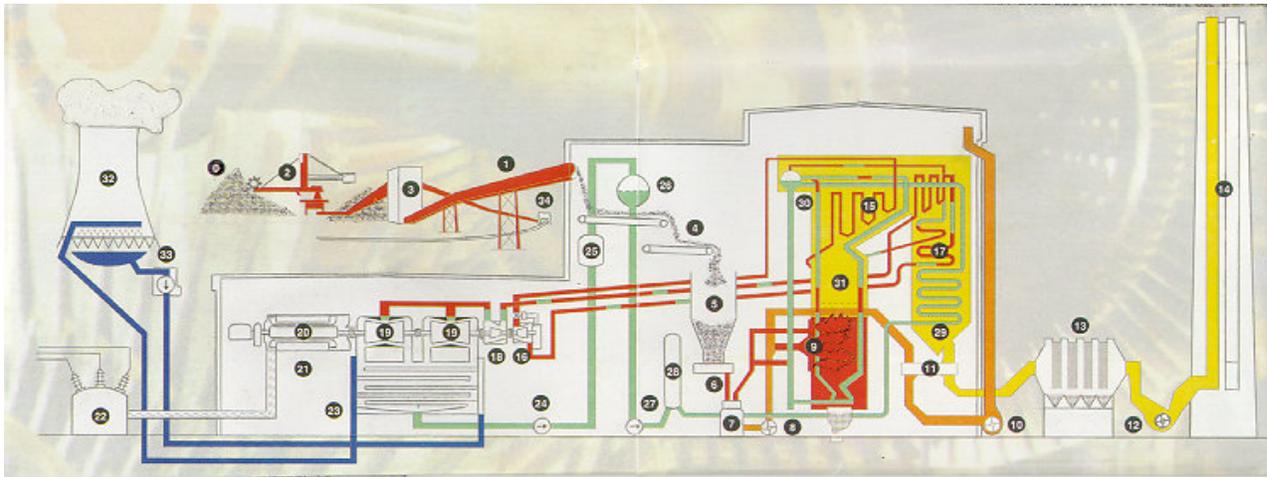


Figura 2.2 - Esquema elucidativo do funcionamento geral da Central do Pego. Legenda: 0 – ventilador de tiragem pilha de carvão, 1 – alimentador de carvão, 2 – máquina combinada, 3 – torre de transferência, 4 – transportador de alimentação dos silos, 5- silos de carvão, 6- alimentador de carvão, 7 – moinho de carvão, 8 – ventilador de ar primário, 9 – queimadores, 10 – ventiladores de ar secundário, 11 – aquecedor de ar regenerativo, 12 – despoeirador electrostático, 13 – chaminé, 14 – sobreaquecedor, 15 – turbina – corpo de alta pressão, 16 – ressoaquecedor, 17 – turbina – corpo de média pressão, 18 – turbina – corpo de baixa tensão, 19 – alternador – rotor, 20 – alternador – estator, 21 – transformador principal, 22 – condensador, 23 – bomba de extracção de condensado, 24 – pré-aquecedor de alta pressão, 25 - tanque de água de alimentação, 26 – bomba de água de alimentação, 27 – pré-aquecedor de alta pressão, 28 – economizador, 29 – barrilete, 30 – caldeira, 31 – torre de refrigeração, 32 – bomba de água de circulação, 33 – descarga ferroviária.

O carvão mineral, é a matéria-prima usada na Central Termoeléctrica do Pego, sendo este adquirido no mercado internacional, e transportado desde Sines até à Central por via ferroviária, onde é descarregado para uma termonha de recepção (34). De seguida, o carvão ou é directamente transportado para o grupo, ou é armazenado em parque onde existe uma máquina de retoma (2) responsável pela retoma do carvão para o grupo e pelo empilhamento do carvão no próprio parque. As distâncias físicas entre a recepção do carvão, o parque e os silos (5) são vencidas por meio de sistema de telas transportadoras (1), (4).

O carvão contido nos silos do grupo, a ser queimado, passa por dois componentes:

- Alimentadores de carvão (6), cuja função é pesarem o carvão e transportá-lo para os moinhos;
- Moinhos (7), onde este é seco e reduzido a uma granulometria de 0.09 mm, para assegurar uma combustão o mais completa possível na câmara de combustão (31).

Para realizar a combustão, é necessário o elemento comburente, que neste processo é o ar. O ar quente circulante na parte superior do edifício da caldeira, ar secundário, é aspirado pelos ventiladores de ar secundário (10), passando pelos aquecedores de ar regenerativo (11) onde sofre um aumento de temperatura. Uma parte deste ar é conduzida para os queimadores (9), a outra parte é impulsionada pelos ventiladores de ar primário (8), e enviado para os moinhos com a função de secar o carvão previamente pulverizado, transportando-o posteriormente, em suspensão para os queimadores. Por fim, o carvão pulverizado é inflamado e queimado na câmara de combustão da caldeira, constituída por painéis tubulares onde circula água. Esta água é aquecida por radiação e convecção de calor, resultando vapor, separado da mesma ao nível do barrilete.

O vapor, proveniente do barrilete, é aquecido no sobreaquecedor (15) a uma temperatura de 530 °C e pressão de 162 bar, e enviado à turbina de alta pressão (TAP) (16). O vapor na turbina é submetido a sucessivas expansões, através das pás que fazem rodar o veio a uma velocidade de 3000 rpm, diminuindo a pressão e a temperatura. Parte da sua energia térmica é assim transformada em energia mecânica. Depois de uma primeira expansão, o vapor, a uma pressão de 44 bar, volta à caldeira para o reaquecedor (17), sendo novamente expandido na turbina de média pressão (TMP) (18), o último estágio de expansão feito na turbina de baixa pressão (TBP) (19), escoando-se por fim para o condensador (23).

À turbina está associado um alternador (rotor (20), estator (21)) que converte a energia mecânica em energia eléctrica. A energia é produzida a 18 kV e depois transformada em 400 kV, por um transformador principal (22) com a potência nominal de 340 MVA, fornecendo cada grupo MW à rede nacional de energia para distribuição aos consumidores.

No condensador o vapor vindo da TBP, é condensado e a água resultante é retirada por meio de uma bomba de extracção de condensados (24), passando sucessivamente por vários sistemas:

- Pré-aquecedores de baixa pressão (25);
- Desgaseificador;
- Tanque de alimentação (26);
- Bomba de alimentação (27);
- Pré-aquecedores de alta pressão (28);

A água que refrigera o condensador é denominada de água de circulação. Esta água é aspirada das bacias de retenção das torres de refrigeração (32), e bombeada, através de bombas de circulação (33). Quando sai do condensador tem uma temperatura elevada resultado da transferência de calor, pelo que, é pulverizada nas torres de refrigeração e ao entrar em contacto com ar que aí circula, arrefece. O ar, no entanto, arrasta algumas gotículas de água que se podem ver aparecer no cimo das torres como uma nuvem de vapor. Como se perde uma parte da água de refrigeração, por evaporação, para repor esta mesma quantidade, retira-se água do rio.

Por outro lado, os gases resultantes da combustão, transferem parte do seu calor ao ar secundário e primário, na passagem pelos aquecedores de ar regenerativo, que comunicam com a câmara de convecção, constituinte da caldeira (constituída por painéis de vapor sobreaquecido e reaaquecido). Estes gases contêm cinzas, as quais se fixam nos despoeiradores electrostáticos (13). Estas cinzas são conduzidas por via pneumática para um pote, onde são armazenadas até serem levadas para o local de destino, nomeadamente para uso na indústria cimenteira.

Os fumos resultantes, depois de libertos das cinzas, são tratados através de um projecto de dessulfurização e desnitrificação, como será descrito com pormenor seguidamente. Posteriormente são então aspirados pelos ventiladores de tiragem induzida (12) e lançados na atmosfera pela conduta principal da chaminé (14).

Como resultado da combustão de carvão, existem também as escórias, matérias pesadas, que caem para o fundo da caldeira (cinzeiro que contém água), transportadas para um silo próprio e daí por um camião para um aterro no próprio parqueamento da Central, onde ficam depositadas.

Importa nesta fase do trabalho, expor mais concretamente a fase onde os fumos resultantes da queima do carvão sofrem tratamento antes de serem expelidos para a atmosfera pela chaminé.

2.1.1.1 Projecto de Redução de Emissões

Sendo a Tejo Energia e a Pegop, entidades com responsabilidades e políticas com preocupações ambientais, e tendo em conta a Directiva 2001/80/CE relativa à “limitação de emissões de certos poluentes para a atmosfera de grandes instalações de combustão”, sendo esta transposta para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei nº 178/2003 de 5 de Agosto ^[1], surge em 2006 um projecto de redução de emissões denominado de LCPD (Large Combustion Plan Directive).

Concretamente, este projecto tem por base a redução de emissões de dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de azoto (NO_x) e de partículas para a atmosfera, visando assim o alcance em 2009 de valores de emissão que a legislação apenas exige em 2016. Apresenta-se na Tabela 2.1 os valores máximos relativamente às emissões antes do projecto, as emissões previstas após o funcionamento da redução de emissões e os limites para 2016.

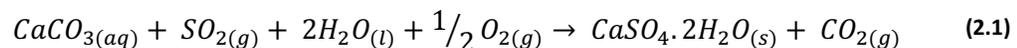
Tabela 2.1 - Limites máximos de emissões.

Emissões	Limite JAN. 2008 (mg/Nm ³)	PEGOP 2009 (mg/Nm ³)	Limite 2016 (mg/Nm ³)
Emissões de SO ₂	400	200	200
Emissões de NO _x	500	200	200
Emissões de Partículas	50	50	50

Dessulfurização

A instalação de dessulfuração, que pretende remover o dióxido de enxofre dos gases de combustão, é genericamente constituída pelos órgãos onde ocorrem as reacções de neutralização do dióxido de enxofre – absorvedores – e pelas instalações de preparação e armazenagem do calcário e de tratamento e armazenagem do gesso.

Essa remoção é feita através da reacção do dióxido de enxofre contido nos gases de combustão com o carbonato de cálcio através de uma série de reacções parciais (absorção/oxidação/neutralização) que podem ser expressas pela seguinte reacção global (2.1)



A Figura 2.3, representa esquematicamente a instalação e funcionamento desta unidade de tratamento.

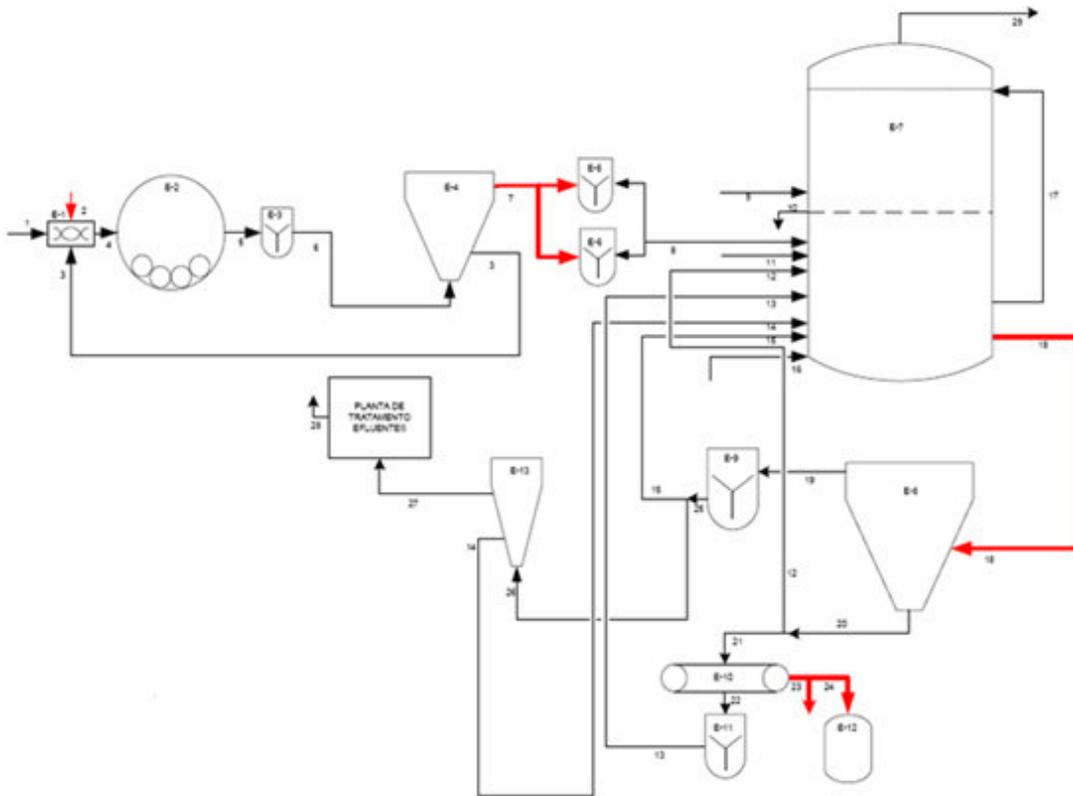


Figura 2.3 - Diagrama Geral do Processo com as componentes principais. Legenda: 1 – Água do processo, 2-Calcário em Pedra, 3-Slurry (de calcário) rejeitado no E-4, 4-Mistura que vai ser alimentada no moinho de bolas, 5-Slurry de calcário moída, 6-Slurry homogeneizada que vai ser alimentada ao hidrociclone, 7-Slurry de calcário com especificações para uso na reacção, 8-Corrente de alimentação da slurry de calcário ao reactor, 9-Gás contaminado, 10-Overflow devido ao nível do reactor ser ultrapassado, 11-Água do processo, 12-Corrente de recirculação ao hidrociclone primário para o reactor, 13-Corrente de filtrados que torna ao reactor, 14-Sólidos resultantes do E-13, 15-Água do tanque de retorno que volta ao reactor, 16-Oxidação (O₂), 17-Corrente de recirculação da base do reactor para os chuveiros, 18-Slurry de gesso no reactor que alimenta E-8, 19-Overflow do E-8 (rejeitado), 20-Underflow do E-8, 21-Sólidos de gesso para desidratação final, 22-Filtrado do gesso, 23-Gesso rejeitado (corrente de emergência), 24-Gesso com especificação para armazenar, 25-Água de retorno, 26-Corrente de alimentação para E-13, 27-Efluente líquido para depuração, 28-Efluente tratado (meio receptor), 29-Gás tratado. Legendas de Equipamentos: E-1 Misturador, E-2 Moinho de Bolas, E-3 Tanque do produto do moinho, E-4 Hidrociclone de classificação, E-5 Tanque de armazenamento slurry com especificação, E-6 Tanque de armazenamento slurry com especificação, E-7 Reactor, E-8 Hidrociclone de desidratação primária, E-9 Tanque de água de retorno, E-10 Tapete vácuo (desidratação secundária), E-11 Tanque de recolha filtrado, E-12 Silo de gesso com especificação, E-13 Hidrociclone secundário.

Podem distinguir-se quatro fases no processo de dessulfurização:

1. Preparação da suspensão de calcário

O calcário em brita (material absorvente) é descarregado pelos camiões directamente nas tremonhas de carga e armazenado em silos. Daqui é transportado por tapetes para a unidade de moagem onde, por um processo húmido, o calcário é moído (moinhos de bolas). Daqui o calcário segue para a unidade de preparação da suspensão aquosa de calcário (Leite de Cal) a qual é depois armazenada num tanque, antes do respectivo envio para o absorvedor.

2. Dessulfuração dos gases de combustão

Os gases de combustão, a 160 °C, passam pelos despoeiradores existentes para remoção das partículas e depois pelo reaquecedor de gás antes de entrarem no absorvedor. Aqui são postos em contacto (em conta-corrente) com a suspensão aquosa de calcário injectada sob a forma de líquido nebulizado, a qual absorve/neutraliza o SO₂ presente nos gases.

A introdução de ar na base do absorvedor garante que os produtos de reacção entretanto formados, entre a suspensão de calcário e o dióxido de enxofre, produzam o gesso.

De seguida os gases já limpos atravessam um separador de gotículas que retém parte da água neles contida. Após saírem do absorvedor, os gases, que se encontram a aproximadamente 47 °C, são reaquecidos (por permuta de calor com os gases quentes de montante) até uma temperatura superior a 80 °C, antes de serem emitidos pela chaminé.

3. Desidratação do gesso

Parte da suspensão de neutralização que se forma no absorvedor é recirculada até aos pulverizadores sendo a parte restante bombeada para a instalação de desidratação. O gesso depois de desidratado é armazenado temporariamente em silos até envio para destino final.

A água resultante da desidratação do gesso (água do filtrado) é recolhida e, na sua maioria, será reutilizada no processo.

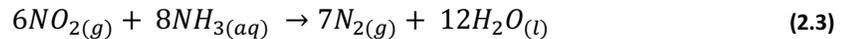
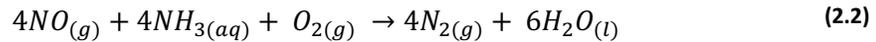
4. Tratamento dos efluentes líquidos do processo

Uma pequena fracção da água resultante da desidratação do gesso é purgada e enviada para uma instalação de tratamento de efluentes dedicada, onde é submetida a tratamento adequado de forma a respeitar os valores limite de emissão de descarga no meio hídrico.

O gesso obtido pode vir a ser valorizado sob a forma de matéria-prima para a indústria de construção caso possua elevada pureza e um teor em humidade baixo ($\leq 10\%$). Caso não possua características de valorização comercial, o gesso será depositado em aterro. Tal facto implica responsabilidades ao nível do laboratório químico como será referido em capítulo próprio.

Desnitrificação

Previamente ao processo de dessulfurização, é realizada uma Redução Catalítica Selectiva (SCR) que objectiva a redução dos teores de óxidos de azoto (NO_x) nos gases da combustão. Para tal, utiliza-se amónia como agente redutor para converter NO_x em N_2 e vapor de água, como demonstram as seguintes equações principais do processo, ver equações (2.2) e (2.3).



Concretamente, a amónia é introduzida na conduta do gás de combustão e é diluída com o ar antes da injeção de modo a obter uma mistura homogénea nos gases. Após esta injeção, os gases passam pelo reactor que contém o catalisador, permitindo assim uma redução de mais de 75% relativamente às emissões anteriores.

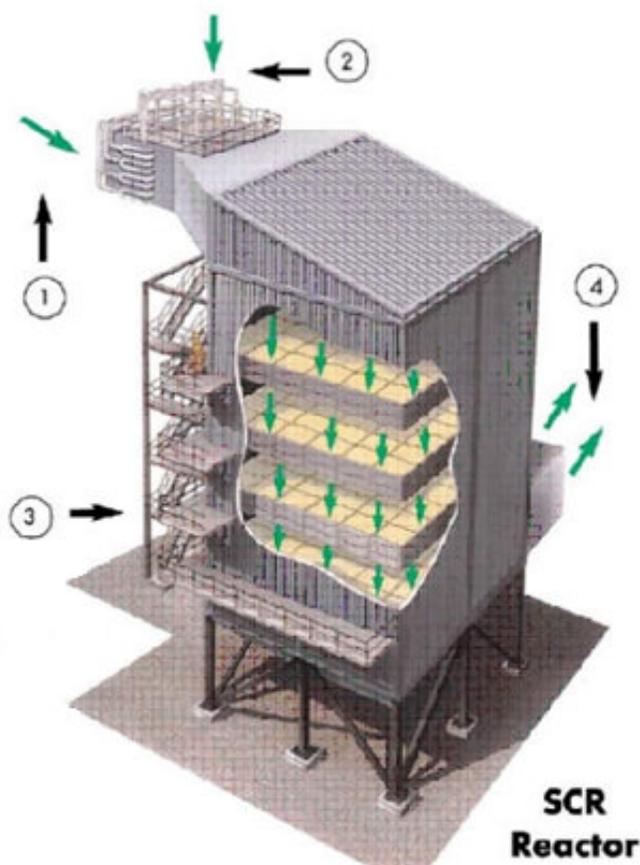


Figura 2.4 - Esqma elucidativo do funcionamento do SCR. Legenda: 1- Os gases de combustão que contêm os NOx são transferidos da caldeira para o SCR, 2- Adição de amónia aos gases de combustão, 3- Passagem dos gases pelo reactor, 4- A reacção converte os óxidos de azoto em azoto puro e água e os gases de combustão seguem.

Para além das referidas instalações, a Central possui ainda uma Instalação de Tratamento de Águas (ITA) que permite ter uma rede de distribuição própria, uma Instalação de Tratamento de Efluentes Líquidos (ITEL), onde é efectuado não só tratamento químico, como também o tratamento para remoção de óleos dos efluentes industriais, sete estações meteorológicas onde se efectua a qualidade do ar por medição em contínuo e um aterro de cinzas volantes, escórias, lamas produzidas no ITEL e no ITEQ e resíduos calcáricos resultantes do sistema de dessulfuração.

2.1.2 Políticas da Pegop

“A PEGOP desenvolveu um Sistema de Gestão Ambiental (SGA), de acordo com os requisitos do Regulamento (CE) n.º 761/2001 do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Março de 2001 (EMAS) e da Norma ISO14001:2004. O primeiro permite a participação voluntária de organizações num sistema comunitário de ecogestão e auditoria (EMAS) e o segundo a certificação na norma internacional de

sistemas de gestão ambiental. Actualmente, a Central do Pego através do seu SGA, encontra-se registada no sistema comunitário, EMAS II, e certificada na ISO 14001^[2]. O processo de Verificação e Certificação Ambiental foi supervisionado e acompanhado pelas Autoridades Nacionais Competentes.

Paralelamente a PEGOP desenvolveu e implementou um Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho baseado nos requisitos para implementação de sistemas de gestão de segurança e saúde no trabalho constantes das Normas Portuguesas (e.g. a Norma Portuguesa NP EN 4397), nas normas harmonizadas internacionais (e.g. OHSAS 18001:2007), indo também de encontro do sistema do Quality Safety Audit (QSA) da Royal Society for the Prevention of Accidents (RoSPA), do Reino Unido, sistema este que verifica a abrangência, a qualidade e a implementação da documentação de controlo de segurança.

Foram igualmente tidas em conta as linhas de orientação emanadas por organismos internacionais reconhecidos nesta área como sejam a Organização Internacional do Trabalho (ILO-PSH 2001 Linhas de Orientação para Sistemas de Gestão de Segurança e Saúde no Trabalho) e Health & Safety Executive (HSE) do Reino Unido (Health & Safety Guidelines n.65 – Successful Health and Safety Management).

Posteriormente, e dadas as modificações que se operaram na central por via da alteração do quadro legal, a Central Termoeléctrica do Pego entra no âmbito das Directivas SEVESO relativas à prevenção de acidentes graves envolvendo substâncias perigosas e decide a PEGOP, SA integrar no seu Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho a vertente de Prevenção de Acidentes Graves envolvendo Substâncias Perigosas, passando a denominá-lo genericamente Sistema de Gestão da Segurança.”

2.1.3 Laboratório Químico

A Pegop possui nas suas instalações um Laboratório Químico que se encontra organizado de modo a preencher os requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração^[3], onde foram desenvolvidos os objectivos específicos directamente ligados ao laboratório e sua envolvente.

Genericamente podem distinguir-se quatro áreas integrantes do laboratório, nomeadamente, Cinza, Carvão, Águas e Gesso, sendo as duas primeiras áreas com ensaios acreditados devido ao controlo rigoroso de carvão que influencia o rendimento do processo e das cinzas por ser um produto do processo que permite a sua venda para a indústria cimenteira e betoneira. A análise de águas visa o

apoio à exploração das instalações de tratamento de água e efluentes, bem como para controlo químico dos circuitos água-vapor e refrigeração. Relativamente ao gesso e calcário pretende-se realizar um controlo da qualidade do calcário e do sub-produto, o gesso, em que se pretende que este possa ser comercializado constituindo assim uma fonte de rendimento, pelo que, deverá obedecer a determinados requisitos relativamente aos seus parâmetros.

Assim, as principais responsabilidades do laboratório podem resumir-se a:

- análise de ocorrência no processo industrial,
- tratamento estatístico de dados,
- cálculo de indicadores técnicos-económicos,
- ensaios de optimização de combustão,
- ensaios de eficiência de equipamentos e sistemas,
- a gestão técnica das instalações de tratamento de águas e efluentes,
- a gestão da rede de monitorização do ambiente,
- o apoio técnico às actividades de produção e manutenção no que se refere à preservação de materiais e equipamentos, e
- a gestão do laboratório.

A política e princípios definidos no Manual da Qualidade e que orientam a área de química e eficiência resumem-se no seguinte:

- Satisfação dos seus clientes;
- Contribuição para o sucesso da empresa;
- Desenvolvimento e inovação dentro dos padrões das melhores práticas internacionais com sentido de responsabilidade e profissionalismo;
- Manter uma imagem de alto nível de qualidade;
- Cumprimento da legislação, normas e directivas aplicáveis;
- Utilização e cumprimento adequado dos procedimentos da empresa;
- Manter e melhorar as técnicas processuais e laboratoriais da garantia da qualidade de modo a manter a acreditação pelo IPAC.

2.1.3.1 Laboratório relacionado com o projecto de dessulfurização e desnitrificação

Uma vez que os objectivos específicos definidos integram principalmente o projecto de dessulfurização e desnitrificação, irá agora ser descrito com algum detalhe a ligação e obrigações do laboratório químico para com este projecto.

Podem destacar-se quatro áreas de análise referentes a este projecto, nomeadamente, o leite de cal, a pasta aquosa de gesso, o gesso e as cinzas como referido anteriormente na descrição das instalações de dessulfurização e desnitrificação. Assim, passar-se-á a descrever as actividades laboratoriais relativas a cada área:

❖ Leite de Cal

Sendo a densidade do leite de cal e a respectiva percentagem de sólidos factores determinantes do processo, deverá, sempre que existir produção de gesso, recolher-se uma amostra do leite de cal no hidrociclone de calcário (descarga superior), de modo a conferir, em laboratório químico, os valores da densidade e percentagem de sólidos. Estes parâmetros devem ter os seguintes valores de referência indicados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Valores de referência do leite de cal.

LEITE DE CAL	
Densidade (g/cm³)	Teor de Sólidos(%)
1.22 – 1.25	25 - 35

❖ Pasta Aquosa de Gesso

Também a densidade e o valor de pH da pasta aquosa de gesso são parâmetros determinantes do processo, pelo que é importante analisar, em Laboratório Químico, estes parâmetros, bem como a percentagem de sólidos. Assim, três vezes por semana, ou sempre que se justifique, deverá recolher-se uma amostra de cada Absorvedor (Grupo 1 e Grupo 2), de modo a conferir em Laboratório Químico, os valores dos referidos parâmetros.

Estes parâmetros devem ter os valores de referência representados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Valores de referência da pasta aquosa de gesso.

PASTA AQUOSA DE GESSO		
Densidade (g/cm ³)	pH	Teor de Sólidos (%)
1.110 – 1.130	4.5 – 5.2	15

❖ Gesso

O controlo da qualidade do gesso em parâmetros como a humidade, grau de pureza, teor de cloretos, percentagem de sulfitos e percentagem de carbonatos é imperativo na análise do processo de dessulfurização, tendo em conta o objectivo de este sair como um produto comercial, pelo que encontra-se representado na Tabela 2.4 a periodicidade semanal de controlo destes parâmetros.

Tabela 2.4 - Periodicidade do controlo do gesso.

Parâmetro	Segunda	Terça	Quarta	Quinta	Sexta
Humidade	X	X	X	X	X
Pureza		X		X	
Cloretos		X		X	
Sulfitos					X
Carbonatos					X

Os parâmetros referidos na Tabela 2.4 têm como valores referência, os representados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Valores de referência do gesso.

GESSO				
Humidade	Pureza	Cloretos	Sulfitos	Carbonatos
< 10 %	90 – 100 %	< 100 ppm	< 0.25 %	< 1 %

❖ Cinzas

O controlo da quantidade de amónia nas cinzas é imperativo quando estas são vendidas para a indústria cimenteira e betoneira, pelo que duas vezes por semana, é controlado o valor de amónia nas cinzas produzidas, tendo este de ser inferior a 100 mg/Kg.

Em capítulo próprio neste trabalho irão ser apresentados os métodos de análise de cada um destes parâmetros.

Descrita e caracterizada, de uma forma genérica, toda a empresa, o leitor conseguirá assim enquadrar-se e perceber a envolvente em que se desenvolveu e ambicionou cumprir todos os objectivos descritos.

2.2 Qualidade

Na crescente evolução do mundo industrial, o termo qualidade é hoje imperativo e a sua aplicação uma ferramenta para o sucesso. Assim, nesta fase do trabalho a temática da Qualidade irá ser desenvolvida onde será exposto o conceito “Qualidade”, com o enquadramento histórico desta, desenvolver-se-ão os principais factores da Gestão da Qualidade com referência às Normas ISO 9001^[4] e ISO 14000 e finalmente irão ser feitas algumas breves referências à certificação/acreditação.

2.2.1 O Enquadramento Histórico da Qualidade

O conceito de *Qualidade*, nas suas mais variadas facetas tem evoluído, e torna-se mais compreensível, se analisarmos a forma como tem vindo a ser entendido e aplicado ao longo dos tempos nas empresas líderes mundiais^[5].

Até à Segunda Guerra Mundial:

Sofrendo a produção nesta altura uma procura muito superior à oferta, as necessidades do mercado ficavam alheias resultando num fraco rigor dos processos e pouca exigência em relação à Qualidade do produto, sendo esta meramente baseada nas características físicas do produto.

Após a Segunda Guerra Mundial:

Começando a aumentar a procura, foi abandonada a posição monopolista, passando a existir concorrência na produção. Tal facto, fez com que os consumidores comesçassem a ser mais exigentes com a utilidade do produto e o conceito *Qualidade* surgiu nos estudos de mercado.

Esta nova exigência originou uma maior ênfase ao controlo do processo, substituindo a inspecção, ou seja, optou-se por dividir todo o processo em etapas, onde apenas se passava à etapa seguinte caso a

anterior estivesse em condições, diminuindo assim drasticamente as não-conformidades, mas aumentando os custos dos retoques.

A solução deste aumento de custos passou por melhorar a concepção dos produtos por parte dos operadores, ou seja, passaram a utilizar-se ferramentas e metodologias da Qualidade, tais como a *Metodologia de Resolução de Problemas em Grupo e as Sete Ferramentas do Controlo da Qualidade*. Assim foram então concebidos produtos fiáveis e funcionais e a baixo custo.

A partir dos anos 80:

Nesta altura, a expansão da concorrência ao oriente, obrigou à criação de um outro tipo de estratégia, nomeadamente a Qualidade como uma *Conformidade às Necessidades* dos consumidores mesmo antes de eles próprios terem essa consciência, permitindo então à produção funcionar como um monopólio durante um determinado período de tempo, levando a grandes lucros financeiros.

Actualmente:

Como podemos concluir da descrição anterior, o conceito de Qualidade esteve e continuará a estar em evolução e expansão e é importante sublinhar que se deve adoptar a estratégia que mais de adequar à sua área de actuação, ou seja, traçar os seus próprios planos estratégicos e objectivos da Qualidade visando sempre a ideia de que as empresas se diferenciam cada vez mais através da Qualidade dos produtos ou serviços.

Assim, a Qualidade é actualmente um factor de mercado, sendo os clientes cada vez mais exigentes nos que diz respeito à certeza da qualidade técnica dos produtos e à relação Qualidade-Preço^[6].

2.2.2 Sistema da Qualidade

Um Sistema da Qualidade pode ser genericamente definido pelo conjunto da estrutura organizacional, das responsabilidades, dos procedimentos, dos processos e dos recursos para a implementação da gestão da Qualidade, ou dito de outro modo, é o conjunto das medidas organizacionais capazes de transmitirem a máxima confiança de que um determinado nível de Qualidade aceitável é alcançado ao menor custo.

Podem distinguir-se três componentes essenciais num Sistema da Qualidade, que permitem a satisfação das necessidades implícitas e explícitas dos utilizadores:

- A Política da Qualidade – objectivos da empresa relativamente à Qualidade;
- A Gestão da Qualidade – gestão da empresa que permite o cumprimento da Política da Qualidade; e
- O Sistema da Qualidade – meio que permite atingir os objectivos, ou seja, a organização, os procedimentos e os recursos utilizados pela Gestão da Qualidade.

Assim, na prática, um Sistema da Qualidade permite a definição de objectivos, a atribuição dos meios necessários para atingir os mesmos, a verificação dos resultados obtidos e, se necessário, a implementação de acções correctivas. Tal facto pode representar-se esquematicamente pelo círculo PDCA (Plan – Do – Check – Act) representado pela Figura 2.5.

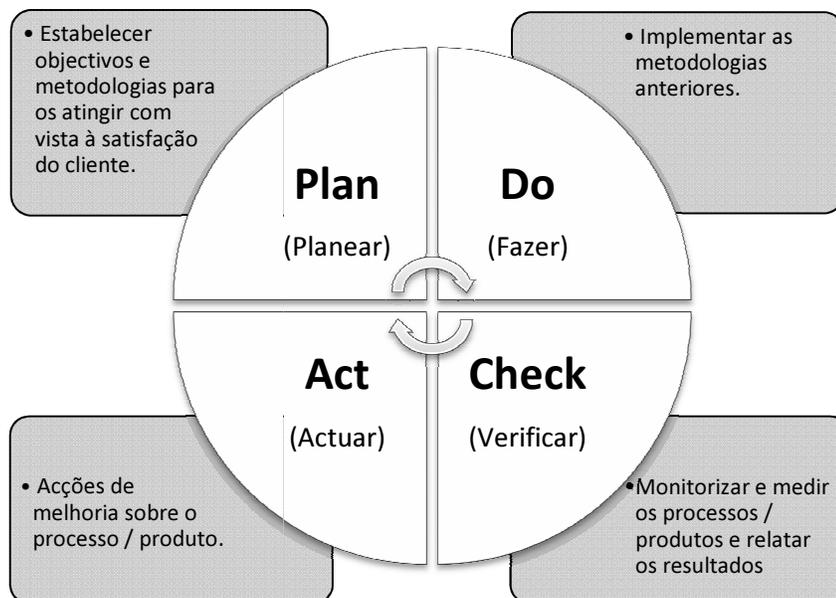


Figura 2.5 - Círculo PDCA.

Ou seja, a implementação desta metodologia obriga a que se passem pelas seguintes fases, as quais podem existir em simultâneo:

1. Identificar os objectivos a seguir;
2. Identificar o que os outros esperam da organização;
3. Recolher informação sobre a normalização aplicável;

4. Estabelecer claramente a situação actual, identificar as lacunas entre o SGQ actual e os requisitos da norma ISO;
5. Identificar os processos necessários para satisfazer os clientes;
6. Estabelecer um plano para colmatar as lacunas identificadas no passo 4 e desenvolver os processos identificados no passo 5;
7. Conduzir e realizar o plano.
8. Implementar as acções identificadas e verificar o progresso face à calendarização estabelecida;
9. Realizar avaliações internas periódicas. Usar a norma ISO 19011 como guia para as auditorias, qualificação de auditores e gestão de programas de auditores;
10. Demonstração da conformidade;
11. Realização de uma auditoria independente;
12. Continuar a melhorar o desempenho da organização.

Esta metodologia permite alcançar e manter a *melhoria contínua*, ou seja, é imperativo a existência de um desejo constante de melhoria ao longo do tempo, fazendo com que se instale uma cultura da qualidade e proporcionando assim o desenvolvimento de novos métodos.

2.2.3 As Normas ISO

Quando se fala de Qualidade, a referência às normas ISO é imperativa. Assim, a ISO – International Standart Organisation é uma organização constituída pelas entidades de Normalização nacionais de diferentes países mundiais e organiza-se em Comités Técnicos de Normalização que visam a produção de normas técnicas internacionais que permitem contribuir para produzir e fornecer produtos e serviços mais eficazmente, mais seguros e mais limpos, e facilitar e incrementar o comércio entre países.

A grande maioria das normas ISO são específicas de um produto, material ou processo, contudo as normas da série 9000, tal como as 14000, são genéricas, isto é, aplicam-se:

- A qualquer organização, independentemente do seu “produto” poder ser ou não um serviço e independentemente da sua dimensão; e
- Em qualquer sector de actividade, da administração pública, departamento governamental ou empresa de negócios.

Dentro das mais variadas normas ISO existentes, duas serão aqui referidas com algum pormenor dada a sua importância e aplicabilidade no desenvolvimento industrial na actualidade, são estas as ISO 9000 e as ISO 14000.

ISO 9000

A série ISO 9000 constitui um conjunto de documentos elaborados pelo Comité Técnico 176 que visam a Gestão da Qualidade, onde o termo Qualidade se define como todas as características de um produto ou serviço requeridas pelo cliente, e onde a Gestão da Qualidade se refere ao conjunto das actividades que a empresa desenvolve para assegurar que os seus produtos estão conforme os requisitos do cliente.

Inicialmente foram organizados quatro modelos nos documentos da Garantia da Qualidade: ISO 9001, ISO 9002, ISO 9003 e ISO 9004. Estes documentos não possuem um conteúdo preferencialmente técnico, no sentido em que não especificam nem apresentam critérios para o produto, não definindo também formas de aplicação de certas exigências, insistindo sobretudo nos resultados.

Mais recentemente, em 2000, publicou-se a versão ISO 9000:2000, que simplifica bastante os documentos anteriores, adequando-se melhor às evoluções do mercado e das sociedades, nomeadamente à globalização dos mercados e às crescentes exigências dos consumidores e ao aumento da concorrência.

As novas normas ISO 9000:2000 são mais genéricas e mais flexíveis na adaptação às organizações, contudo por outro lado, permitem integrar mais facilmente os Sistemas da Gestão da Qualidade, do Ambiente e da Segurança, permitindo uma linguagem mais uniforme e uma maior articulação entre estes três Sistemas.

Existem então três normas desta série, concretamente:

- ISO 9000: Gestão de Sistemas da Qualidade – Fundamentos e Vocabulário, que substitui a ISO 9000-1 e 8402;
- ISO 9001: Gestão de Sistemas da Qualidade – Requisitos, que substitui as ISO 9001, 9002 e 9003;
- ISO 9004: Gestão de Sistemas da Qualidade – Directivas para a melhoria de desempenho, que substitui a ISO 9004-1.

Hoje em dia, o factor Qualidade, torna-se indispensável, sendo uma filosofia de actuação nas empresas modernas e competitivas. O interesse crescente em produzir com Qualidade e demonstrá-lo é uma diferenciação positiva, que se tem vindo a afirmar em todas as áreas de actividade.

Assim, parece fazer todo o sentido a implementação de um Sistema da Qualidade segundo a ISO 9000 de forma a tornar a empresa competitiva e levar ao sucesso e à satisfação tanto a nível da empresa, como dos clientes^[7].

Podem destacar-se alguns objectivos da implementação de um Sistema da Qualidade de acordo com a ISO 9000 (não esquecendo que o principal objectivo é sempre a satisfação do cliente):

- ✓ Penetração em novos mercados, ou manutenção dos existentes;
- ✓ Aumento da confiança, interna e externa, nos métodos de trabalho;
- ✓ Reorganização da empresa;
- ✓ Aumento da motivação dos colaboradores;
- ✓ Prestígio;
- ✓ Maior controlo dos custos de não qualidade e sua diminuição;
- ✓ Aumento da satisfação dos clientes;
- ✓ Reconhecimento quase mundial;
- ✓ Integração na lista de empresas líderes do mercado mundial.

Devido às normas da série ISO 9000 serem uma referência fundamental para a produção de bens e serviços comerciais, industriais, sociais, públicos e mesmo militares, existem vários benefícios derivados da implementação destas normas, nomeadamente a nível dos mercados internacionais:

- ✓ A uniformização de normas da qualidade em todo o mundo proporciona vantagens competitivas aos fornecedores dos países que as adoptem;
- ✓ As normas da série ISO 9000 facilitam o acesso a mercados globais e abrem novos mercados reduzindo as influências de barreiras comerciais e de alianças políticas;
- ✓ A certificação de acordo com as normas ISO 9000 reduz ou evita custos adicionais e atrasos associados a processos de qualificação de fornecedores, a inspecções na origem e a outros aspectos relacionados com a Garantia da Qualidade de fornecedores;
- ✓ Aspectos como fiabilidade, segurança, sanidade, compatibilidade ambiental, termos e condições do comércio internacional, e procedimentos de embalagens e expedição, são mais facilmente

reconhecidos por fabricantes e fornecedores que seguem as referências e orientações da ISO 9000.

Relativamente a benefícios para os clientes, destacam-se:

- Maior confiança nos produtos da organização;
- Redução de custos;
- Satisfação em relação aos produtos adquiridos;
- Melhor atendimento em caso de reclamações.

Em conclusão a implementação da Gestão da Qualidade é o conjunto das medidas organizacionais capazes de transmitirem a máxima confiança de que um determinado nível de Qualidade aceitável é alcançada ao menor custo.

ISO 14000

Devido aos frágeis ecossistemas com que interactuamos e à grande diversidade ambiental, é muito difícil estabelecer regras gerais, que sejam aplicáveis à gestão do ambiente como um todo. Assim, a ISO apresentou uma proposta de publicação de um conjunto de padrões relativos à Qualidade e Gestão do Ambiente, usualmente designadas como Normas Internacionais da Série ISO 14000, elaboradas pelo Comité Técnico 207.

Este sistema visa promover a melhoria contínua do desempenho ambiental das organizações, através da definição das orientações necessárias à criação e implementação de ferramentas de gestão para identificação dos aspectos ambientais significativos e controlo dos respectivos impactos, prevenção da poluição e melhoria contínua. A Figura 2.6 representa um possível modelo de funcionamento de um Sistema de Gestão do Ambiente.

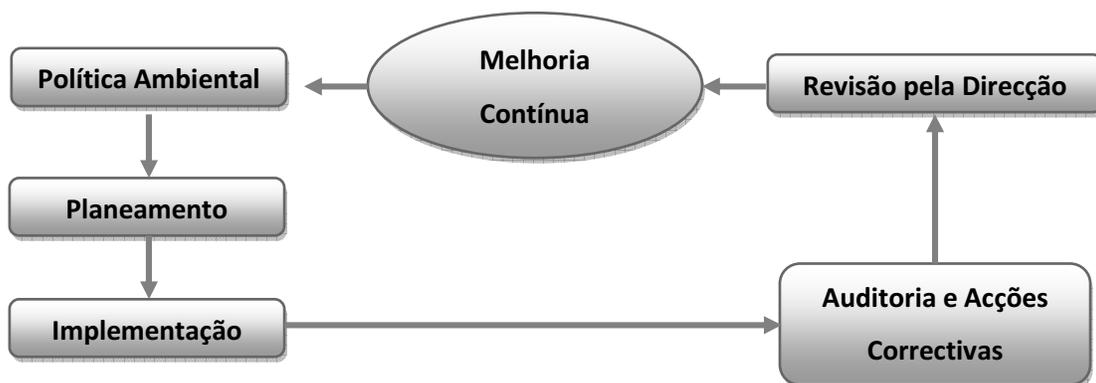


Figura 2.6 - Diagrama representativo do modo de funcionamento de um Sistema de Gestão do Ambiente.

Um sistema deste tipo permitirá, na opinião da ISO, estabelecer e avaliar a eficácia dos procedimentos implementados para estabelecer, em relação a um determinado projecto, uma efectiva Política Ambiental (PA), atingir os objectivos ambientais pré-estabelecidos, respeitar as restrições legais que existem nesse domínio, demonstrando tudo isto de forma tão convincente quanto possível.

A implementação das técnicas de Gestão Ambiental propostas, visa atingir a optimização dos esforços desenvolvidos, não pretendendo garantir, por si só, a obtenção de resultados óptimos. Terá, por outro lado, de acompanhar, passo a passo, os aspectos económicos associados.

As normas de Qualidade Ambiental da Série ISO 14000 representam uma tentativa de alargamento ao sector ambiental de um outro conjunto de normas referido anteriormente, as Normas da Série 9000, ambas centradas na Qualidade. Contudo, as Normas desta última série têm em vista, especialmente, satisfazer os interesses dos clientes. Pelo contrário, as Normas da Série 14000 visam responder aos interesses de um conjunto muito mais vasto de interesses de parceiros, para além das que são por elas directamente afectadas. Essencialmente procuram responder às necessidades crescentes da sociedade, em matéria de protecção e conservação do ambiente.

Assim, a família das ISO 14000 são um conjunto de normas que definem parâmetros e directrizes para a gestão ambiental para as empresas (privadas e públicas).

Para uma empresa é crucial obter esta norma, pois desta forma garante que a mesma possui responsabilidade ambiental, valorizando assim os seus produtos e a sua marca.

ISO 18000

A família das ISO 18000^[8] refere-se ao Sistema de Gestão de Segurança e Higiene no Trabalho, que é suportada pelos referenciais normativos internacionais OHSAS que são um guia para a implementação de Sistemas de Gestão de Segurança e Higiene e que têm correspondência nacional através da NP 4397:2001.

A sua implementação visa reduzir os acidentes e doenças de trabalho, os tempos de paragem, e consequentemente, os custos económicos e humanos, através do controlo de riscos e de um melhor desempenho nesta matéria.

Os requisitos desta norma, são aplicáveis a qualquer organização que pretenda:

- Estabelecer um Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho, destinado a eliminar ou minimizar o risco para os trabalhadores e para as outras partes interessadas que possam estar expostas a riscos associados às suas actividades;
- Implementar, manter e melhorar de forma contínua um Sistema de Gestão de Segurança e Saúde no Trabalho;
- Assegurar-se da conformidade com a política de Segurança e Saúde no Trabalho que estabelecer;
- Demonstrar essa conformidade a terceiros.
- Obter a certificação ou o reconhecimento do seu Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho por uma organização externa (organismo de certificação);
- Fazer uma auto-avaliação e uma declaração de conformidade com esta norma portuguesa.

Assim, uma entidade que decida implementar um Sistema de Gestão de Segurança e Higiene no Trabalho, terá obviamente redução dos riscos de acidente e de doenças profissionais devido ao controlo e prevenção propostos, melhoria da imagem da organização, satisfação e motivação dos trabalhadores pela garantia de um ambiente saudável e seguro, uma vez que os planos de prevenção abrangem toda a organização. Outros benefícios aplicados ao referido sistema, serão a diminuição dos custos, nomeadamente referêntes a indemnizações, prémios de seguro, prejuízos resultantes de acidentes e dias de trabalho perdidos, e também a evidência perante o público do cumprimento da legislação aplicável.

2.2.4 NP EN 450

Possuindo a Pegop um Sistema de Controlo de Produção de Cinzas Volantes (SCPCV) e sendo este certificado pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil, I.P. (LNEC, I.P.) segundo a Norma NP EN 450 – Cinzas volantes para Betão^[9], parece fazer todo o sentido fazer uma breve descrição deste Sistema de Controlo implementado.

Como referido anteriormente, na descrição do funcionamento da Central Termoeléctrica do Pego, a produção de energia através da combustão de carvão gera cinzas volantes que podem ser comercializadas para a indústria betoneira. Tal facto implica que tenha de existir um sistema de controlo

na produção de cinzas volantes de modo a que alguns parâmetros da cinza estejam de acordo com determinadas especificações de qualidade e possam assim ser comercializados.

A NP EN 450 especifica então quais os requisitos para as propriedades físicas e químicas assim como procedimentos da qualidade para cinzas volantes. Seguidamente são apresentadas as especificações que devem ser controladas referidas por esta norma:

Especificações Químicas:

- Perda de fogo;
- Cloretos;
- Sulfatos;
- Óxido de cálcio livre;
- Óxido de cálcio reactivo;
- Óxido de silício reactivo;
- Óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro;
- Teor total de álcalis;
- Óxido de magnésio;
- Fosfato solúvel.

Especificações Físicas:

- Finura;
- Índice de actividade;
- Expansibilidade;
- Massa volúmica das partículas;
- Tempo de início de presa;
- Necessidade de água.

Para além do controlo das especificações referidas, estão ainda implementadas, segundo a certificação, directrizes que constituem o SCPCV onde foi descrita uma abordagem por processos, como indica o manual da qualidade referente a este sistema. Assim foram identificados 8 processos, concretamente, Gestão do Sistema, Subcontratação de Serviços, Gestão da Produção, Gestão do Produto não conforme, Gestão da Expedição, Gestão da Informação, Gestão da Formação e Gestão de Infra Estruturas, onde estão definidas metodologias, actividades e auditorias que permitem um controlo eficaz do SCPCV de

modo a que este se mantenha adequado à empresa, identifique não conformidades, controle acções correctivas e preventivas e realize auditorias internas.

2.2.5 Certificação e Acreditação

Uma organização pode implementar um Sistema de Gestão da Qualidade para melhoria interna e estar, ou não, interessada no reconhecimento externo (certificação). No entanto, regra geral, quem implementa um SGQ está interessado na sua certificação. A certificação do Sistema de Gestão da Qualidade de uma empresa é o reconhecimento por uma entidade externa e independente de que a empresa satisfaz o cliente e as exigências legais e regulamentares, de uma forma eficaz.

Existe ainda outra forma de reconhecimento externo, por vezes confundida com a certificação, a acreditação. A Acreditação e a Certificação de Sistemas de Gestão são actividades que se diferenciam quer quanto aos objectivos quer quanto aos respectivos referenciais. A certificação (de sistemas de gestão, de produtos, de pessoas) é uma das actividades de avaliação da conformidade (certificação, inspecção, ensaio, calibração). A acreditação é o reconhecimento da competência técnica para exercer as actividades de avaliação da conformidade.

Concretamente, a acreditação de um laboratório é feita segundo a ISO 17025 e podem distinguir-se algumas diferenças essenciais no que diz respeito à certificação pela ISO 9001. A ISO 9001 inclui requisitos orientados para a calibração, inspecção e teste dos equipamentos usados nos processos, o que assegura a confiança (interna e externa) de que as actividades são correctamente controladas. Então, tendo em conta que um laboratório acreditado segundo o referencial da ISO 17025 opera também segundo os requisitos da ISO 9001, pode-se afirmar que a diferença fundamental reside na ênfase que é dada pela ISO 17025 à competência para o desenvolvimento da actividade em oposição com a ISO 9001 que assegura que as actividades são desenvolvidas em conformidade com os procedimentos^[10].

No contexto deste trabalho, é assim importante fazer referência a esta norma que enuncia os requisitos gerais para a acreditação de um laboratório de ensaio, a NP EN ISO 17025.

2.2.5.1 NP EN ISO 17025

A necessidade crescente de implementação de sistemas de gestão num laboratório de análises, surge da importância de garantir aos clientes que o laboratório em questão demonstre que possui um Sistema de Gestão da Qualidade.

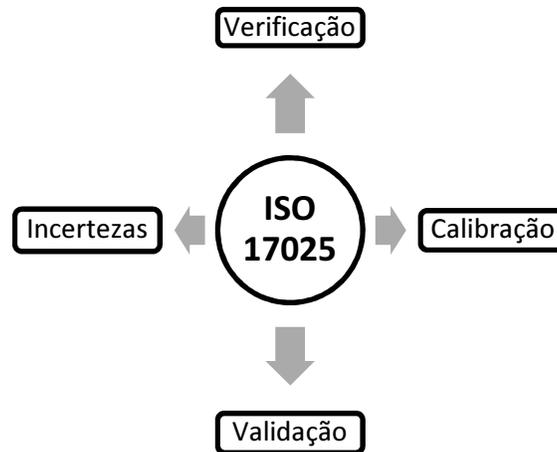


Figura 2.7 - Diagrama esquemático evidenciando a relevância dos ensaios interlaboratoriais previstos pela norma ISO 17025.

Contudo, um Sistema de Gestão da Qualidade com base na norma ISO 9001 não demonstrar por si só, a competência do laboratório para produzir dados e resultados tecnicamente válidos, sendo então vantajoso a implementação de requisitos que cumpram a ISO 17025 - Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

Não querendo entrar numa análise pormenorizada da referida norma, podem, de uma forma genérica, destacar-se algumas vantagens e dificuldades na acreditação de um laboratório de análise.

Genericamente e de uma forma simples, poderá ser dito que a implementação de um Sistema da Qualidade visa uma melhor sistematização organizacional e um adequado desempenho técnico, cujo fim é a obtenção de resultados com um nível de qualidade bem caracterizado e uma pequena variação na prestação de serviços. Esta maior disciplina de processos e transparência nas decisões conduz a uma maior credibilidade externa por parte dos clientes.

Concretamente, pode-se afirmar que as vantagens podem ser de ordem organizacional, técnicas, éticas e ainda de mercado. As vantagens organizacionais dizem respeito à imposição de uma certa disciplina no

trabalho de gestão e a uma constante revisão do Sistema da Qualidade, ou seja, tornam a organização mais sustentável, aumentam a segurança dos colaboradores e também a confiança de potenciais clientes. As vantagens técnicas não se prendem só com a disciplina de trabalho a nível técnico, estão associadas a uma maior garantia de que se dispõe de pessoal competente, instalações e equipamentos adequados, também a uma maior garantia de que se recorre a métodos convenientemente validados para realizar os seus ensaios e/ou calibrações, a uma constante revisão dos procedimentos operacionais e, sem dúvida, a capacidade de evidenciar a qualidade dos resultados documentando todo o trabalho operacional. Já as vantagens éticas são bastante subtis e, por isso, são tão poucas vezes referidas. Fala-se em vantagens éticas porque esta forma de trabalhar proporciona critérios de decisão que permitem uma certa imparcialidade no processo de obtenção de resultados e oferece garantia de confidencialidade dos resultados. As vantagens de mercado são muitas vezes apontadas como aquelas que as organizações mais ambicionam, mas que mais não são do que um reflexo do mercado perante as vantagens anteriores. Estas vantagens estão associadas a uma imagem de qualidade que o laboratório transmite e à capacidade que o laboratório passa a ter para responder a um mercado mais exigente.

No revés das vantagens existem as dificuldades, onde podemos apontar um conjunto de três dificuldades genéricas que são comuns aos vários tipos de laboratórios e independentes da área de actividade destes. Estamos a pensar no “esforço financeiro”, que é habitualmente a primeira dificuldade com que um laboratório toma contacto logo que inicia o processo de implementação do Sistema da Qualidade, também do “volume documental”, que é uma das bases estruturais do Sistema da Qualidade e que apesar de poder ser optimizado não pode ser evitado e, sem dúvida, a rotina de trabalho mais exigente que um Sistema da Qualidade deste género impõe.

2.3 Controlo Estatístico

Compreendida a importância da *Qualidade* no mundo industrial, as suas aplicações e vantagens competitivas, importa agora definir estratégias e ferramentas que auxiliem e suportem o grau de exigência nesta área que tem tanto de complexa como de facilitadora de interpretação de resultados – o controlo estatístico.

Apesar da estatística ter um papel central nas mais variadas áreas, apenas irá ser focada a sua aplicação na Química, quer na sua sólida interpretação necessária para compreender fenómenos químicos, quer

no auxílio de resultados experimentais imprecisos ou com grandes quantidades de resultados que carecem de um sentido interpretativo simples.

Assim, seguidamente ir-se-á abordar e descrever algumas ferramentas de análise estatística de dados que consituíram a base do tratamento de dados neste trabalho, apresentados nos capítulos seguintes.

2.3.1 Média e Desvio Padrão

Duas ferramentas básicas e indispensáveis na análise de resultados são a média, \bar{X} , e o desvio padrão, $s^{[11]}$, sendo a primeira dada pela equação (2.4),

$$\bar{X} = \sum_i \frac{x_i}{n} \quad (2.4)$$

e o desvio padrão é definido pela equação (2.5).

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.5)$$

Pode ver-se um exemplo da aplicação destas equações no Exemplo 1 do Anexo A.1, onde através do cálculo da média e do desvio padrão podemos perceber a variação dos valores em relação a sua média, ou seja, quanto maior o desvio padrão, mais dispersos se encontram os valores e portanto menos precisos são. Concretamente neste exemplo, o analista A que possui valores com um menor desvio padrão, será para este conjunto de análises, o analista com menos desvios ao seu valor médio. Contudo não podemos afirmar ser o mais exacto, pois estamos a considerar a média e o valor exacto é desconhecido.

2.3.2 Outliers

Por vezes, no decorrer de um qualquer trabalho laboratorial, deparamo-nos com resultados que são significativamente diferentes dos restantes ou do que seria esperado. A esses resultados atribui-se o nome de *outlier*.

Existem várias formas de avaliar a existência de outliers num conjunto de dados, contudo apenas irá ser aqui referenciado o teste de Grubbs a título de exemplo.

2.3.2.1 Teste de Grubbs

O teste de Grubbs, equação (2.6) objectiva a comparação entre o desvio do valor suspeito e a média de todos os valores, com o desvio padrão das amostras.

$$G = \frac{|x_? - \bar{x}|}{s} \quad (2.6)$$

De seguida compara-se este valor com um valor crítico tabelado, para um intervalo de confiança de 95%, sendo apresentada a Tabela A2.4 do Anexo A.2.

Caso o G seja superior ao valor crítico, então estamos na presença de um outlier e é necessário eliminar esse valor, de modo a que este não influencie incorrectamente os resultados e tratamentos estatísticos.

2.3.2.2 T-student

Outra forma de verificar a existência de outliers consiste em verificar se um determinado valor duvidoso, $x_?$, pertence a um grupo de valores representados pela média destes, \bar{x} , através do teste t-student, equação (2.7),

$$t = \frac{|x_? - \bar{x}|}{s} \quad (2.7)$$

onde s . corresponde à dispersão calculada após a remoção do valor questionado do conjunto de valores.

A probabilidade do valor duvidoso não ser um outlier pode ser representada através duma ferramenta do excel denominada “tdist”, onde é assumido que se este valor de prova for superior a 3% então o valor duvidoso não é um outlier, caso seja inferior, o valor duvidoso não pertence ao restante grupo de valores.

2.3.3 Comparação de uma estimativa com um valor conhecido

Quando conhecemos o valor exacto, por exemplo, de um padrão interessa saber se o valor médio de vários ensaios é significativamente diferente do valor conhecido. Para tal podemos realizar um teste de significância em que testamos a verdade de uma hipótese, nomeada de *hipótese nula*. Assim, se a hipótese nula for confirmada, significa que a diferença entre um valor médio experimental e o valor

conhecido, não é significativa^[12]. Apesar de o critério de aceitação da hipótese nula diferir de acordo com a situação e significância pretendida, geralmente aceita-se a hipótese nula ao nível de confiança de 95%, ou seja, assumindo a probabilidade de erro de falsa rejeição a proporção 1:20. Esta decisão pode ser traduzida pela equação (2.8),

$$TV = (\bar{x} - \mu) \sqrt{\frac{n}{s}} \quad (2.8)$$

onde, \bar{x} é o valor médio calculado a partir da equação (2.4), μ é o valor conhecido, n representa o número de ensaios e s é o desvio padrão indicado na equação (2.5).

Como se pode verificar pelo exemplo 2, apresentado no Anexo A.1, calculado o TV , comparamos com um valor crítico, definido no Anexo A.2, e se este for maior que o valor crítico, rejeita-se a hipótese nula, se for inferior aceita-se. Para a leitura da tabela considera-se o intervalo de confiança (de 90 a 99%) e o número de graus liberdade.

2.3.4 Teste-de Fisher

Por vezes, é necessário comparar estatisticamente os desvios padrão de diferentes resultados, então, para comparar dois desvios padrão utilizamos o teste-F.

Para percebermos a utilização deste método importa explicar aqui duas situações possíveis, o teste unilateral e o teste bilateral. Quando estamos a comparar dois métodos em que não existe qualquer expectativa sobre o desvio padrão de um em relação ao outro, ou seja se um é significativamente maior ou menor que o outro, estamos perante um teste bilateral. No caso de, por exemplo, querermos saber se um método novo é mais preciso que um método de referência, em que esperamos que o desvio padrão do método de referência seja significativamente maior que o do método novo, então estamos perante um teste bilateral.

O teste-F obtém-se pela equação (2.9) e esse valor é posteriormente comparado com a Tabela A2.2 ou a Tabela A2.7 onde para a hipótese nula ser válida, o valor de F tem de ser menor que o valor de F crítico, de acordo com os respectivos graus liberdade e intervalo de confiança, como exemplificado nos Exemplos 4 e 5 do Anexo A.1.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (2.9)$$

F tem de obrigatoriamente ser maior que um, ou seja, em numerador fica o desvio padrão maior e em denominador o menor.

2.3.5 Comparação de duas estimativas

Quando se introduz um novo método analítico, devemos compará-lo com um outro método que consideremos como referência. Neste caso a hipótese nula irá testar se a diferença entre a média de resultados dos dois métodos é significativamente diferente de zero. Considerando que os desvios padrão dos dois métodos não são significativamente diferentes podemos calcular uma estimativa recombinada utilizando a equação (2.10),

$$S^2 = \{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2\} / (n_1 + n_2 - 2) \quad (2.10)$$

onde n_1 e n_2 correspondem ao número de ensaios do método 1 e do método 2 respectivamente e s_1^2 e s_2^2 correspondem ao quadrado do desvio padrão do método 1 e 2 respectivamente.

Neste caso, o TV vem dado pela equação (2.11) e o t tem $n_1 + n_2 - 2$ graus liberdade, como podemos ver pelo Exemplo 3 apresentado no Anexo A.1.

$$TV = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2.11)$$

2.3.6 ANOVA de factor único com réplicas

O método de análise de variância (ANOVA) baseia-se em particionar a variância total de uma determinada resposta (variável dependente) em duas partes: a primeira devida ao modelo de regressão e a segunda devida aos resíduos (erros). Se forem efectuadas replicações de determinadas experiências, a ANOVA também permite decompôr a variação dos resíduos numa parte relacionada com o erro do modelo e outra parte relacionada com o erro de replicação. A magnitude numérica destas variâncias é comparada formalmente através do teste de Fisher (teste F). O teste F é geralmente utilizado para comparar variâncias e decidir se são ou não significativamente diferentes. Este método usa-se para

verificar a significância do modelo de regressão e analisar o ajuste originado pelo modelo. Também é usado para comparar dois modelos diferentes. O caso mais corrente é verificar se existe melhorias no modelo eliminando algumas variáveis independentes.

Para um factor único com igual número de réplicas, onde N representa o nível de factores e M o número de réplicas por nível, podemos representar a decomposição feita pelo teste ANOVA pelas somas ao quadrado, ver equações (2.12) e (2.13).

$$SS_T = SS_{pe} + SS_A \quad (2.12)$$

$$\sigma_T^2 = \sigma_{pe}^2 + \sigma_A^2 \quad (2.13)$$

O modo de obter cada uma destas quantidades está descrito na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Construção da tabela de resultados da ANOVA.

Fonte de Variabilidade	SS	Número de graus liberdade	Variância	TV
Entre níveis	$SS_A = M \cdot \sum_{i=1}^N (\bar{x}_i - \bar{X})^2$	N-1	$\sigma_A^2 = \frac{SS_A}{(N-1)}$	$\frac{\sigma_A^2}{\sigma_{pe}^2}$
Dentro dos níveis	$SS_{pe} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	N(M-1)	$\sigma_{pe}^2 = \frac{SS_{pe}}{N(M-1)}$	
Total	$SS_T = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (x_{ij} - \bar{X})^2$	(N.M-1)		

Na sequência lógica do desenvolvimento deste trabalho, irá de seguida, ser exposta uma temática que se apoia essencialmente no controlo estatístico aqui referido, mas que poderá compreender abordagens mais complexas como iremos ver – a Validação de Métodos de Ensaio.

2.4 Validação de Métodos de Ensaio

Num trabalho que integra o controlo de qualidade aplicado a um laboratório químico, é imperativo desenvolver a temática de validação de métodos de ensaio.

Em qualquer laboratório químico, principalmente num laboratório que segue as linhas da acreditação pela ISO 17025, em que existem métodos de ensaio com processos que envolvem erros e desvios, é necessário que seja possível confirmar se os resultados apresentam a qualidade pretendida^[13]. Essa qualidade pretendida, entenda-se resultados credíveis de acordo com um determinado intervalo de confiança, deve ser demonstrada através da validação de métodos^[14].

Assim, após a escolha do método de ensaio, o objectivo da sua validação é confirmar que as características fundamentais do método satisfazem as especificações exigidas para os resultados analíticos, permitindo assim estabelecer limites de controlo a aplicar no trabalho de rotina^[15].

A validação de um método de ensaio não é necessária para um método normalizado, contudo a sua realização é importante para métodos não normalizados, métodos internos, métodos normalizados fora do seu âmbito de aplicação e extensões ou modificações de métodos normalizados.

Para nenhum destes casos é possível definir uma linha de orientação quanto à sua validação já que esta depende e terá de ser sempre conforme quanto ao grau de exigibilidade, ao tipo de ensaio, à existência ou não de padrões, MRI (material de referência interno), MRC (material de referência certificado), etc. Contudo existem alguns parâmetros que, sempre que possível, devem ser estudados, concretamente:

- Especificidade e selectividade;
- Gama de trabalho;
- Linearidade;
- Limiares analíticos (limite de detecção e limite de quantificação);
- Sensibilidade;
- Precisão;
- Exactidão;
- Robustez.

Seguidamente irá ser realizada uma breve descrição de cada um dos parâmetros referidos e desenvolvidas as suas aplicabilidade.

2.4.1 Especificidade e selectividade

A determinação destes parâmetros objectiva essencialmente perceber se existem interferências no método e a sua influência nos resultados.

A especificidade avalia a capacidade para determinar inequivocamente um analito na presença dos outros componentes da matriz da amostra, ou seja, quando há garantia de que a grandeza medida provém apenas do analito e não do analito mais impurezas.

A selectividade mede a capacidade de um método identificar e distinguir um analito numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes.

Assim, poder-se-á avaliar as interferências e seus possíveis efeitos através de testes de recuperação, onde é adicionada uma quantidade conhecida de analito à amostra e, através da equação (2.14) se pode calcular a sua taxa de recuperação,

$$\%RE = \frac{x_{total} - x_{inicial}}{x_{adicionado}} \times 100 \quad (2.14)$$

onde $\%RE$ representa a taxa de recuperação, x_{total} é a quantidade determinada após a adição da quantidade conhecida de analito, $x_{inicial}$ corresponde à quantidade determinada antes da adição da quantidade conhecida de analito e $x_{adicionado}$ a quantidade conhecida de analito adicionada à amostra.

Considera-se então um método analítico específico e selectivo quando se verificam taxas de recuperação próximas de 100%.

2.4.2 Gama de trabalho

A gama de trabalho define o intervalo de concentrações para que um método é válido, ou seja, identifica a concentração mais baixa e a mais elevada que é possível avaliar através do referido método analítico.

Uma vez que a concentração que ocorre com mais frequência nas amostras a analisar deve situar-se no centro da gama de trabalho, acontece por vezes que esta gama seja definida em função de tal facto, em vez de determinada experimentalmente. Por exemplo, para um produto que possua um teor de cloretos na ordem dos 70 mg/kg e apenas seja do interesse do laboratório comprovar que esse produto possui

um teor em cloretos inferior a 100 mg/kg, podemos definir uma gama de trabalho de 5 a 150 mg/kg, se o método o permitir e independentemente de este poder detectar analito numa maior gama que a referida ou não, uma vez que não nos interessa propriamente quantificar, mas sim provar que está abaixo de determinado valor.

2.4.2.1 Curvas de calibração

Um caso bastante específico que merece ser referido são as curvas de calibração onde podemos avaliar, e neste caso determinar experimentalmente, a gama de trabalho através do teste de homogeneidade de variâncias.

O teste de homogeneidade de variâncias pode ser feito segundo a norma ISO 8466-1 para modelos lineares^[16] e segundo a ISO 8466-2 para modelos polinomiais de 2º grau^[17].

Para tal, recomenda-se a escolha de 10 níveis de concentração (5 no mínimo) distribuídos igualmente pela gama de trabalho, onde o primeiro e o último são analisados em 10 réplicas independentemente e se pode contruir a tabela modelo representada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Tabela modelo para cálculo da homogeneidade de variâncias.

i	Xi	Yi, 1	Yi, 2	Yi,3	Yi,4	Yi,5	Yi,6	Yi,7	Yi,8	Yi,9	Yi,10
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10											

De seguida, através das equações (2.15) e (2.16) calculam-se as variâncias associadas ao 1º e último padrão (S_1^2, S_{10}^2),

$$S_i^2 = \sum_{j=1}^{10} (Y_{i,j} - \bar{Y}_i)^2 / (n - 1) \tag{2.15}$$

$$\bar{Y}_i = \sum_{j=1}^{10} Y_{i,j} / n_i \quad (2.16)$$

para $i=1$ e $i=10$, sendo i o número do padrão e j o número de repetição efectuadas para cada padrão. Após o cálculo das variâncias, é testada a adequabilidade da gama de trabalho através do teste F.

$$F = \frac{s_{10}^2}{s_1^2}, \text{ se } s_{10}^2 > s_1^2 \quad (2.17)$$

$$F = \frac{s_1^2}{s_{10}^2}, \text{ se } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (2.18)$$

Calculado o F, compara-se com o valor crítico bilateral da distribuição de Fisher que pode ser facilmente consultado ou calculado através de ferramentas do excel definindo o intervalo de confiança e os graus liberdade, $n-1$. Assim se F for menor ou igual ao $F_{\text{crítico}}$ a hipótese nula é válida o que significa que a diferença de variâncias não é significativa e a gama de trabalho está bem ajustada. Se F for maior ao $F_{\text{crítico}}$: a hipótese nula não é válida, o que significa que existe uma diferença significativa entre as variâncias e portanto a gama de trabalho deverá ser reduzida até F ser menor ou igual ao $F_{\text{crítico}}$.

Este corresponde a um teste bastante útil e simples que nos permite definir e ajustar correctamente a gama de trabalho de uma curva de calibração e portanto do seu método de ensaio analítico correspondente. Na apresentação e discussão de resultados (Capítulo 4), o leitor terá a oportunidade de perceber melhor a sua aplicabilidade e desenvolvimento através do estudo de duas curvas de calibração, respectivamente, dos métodos de ensaio de determinação de amónia e de hidrazina.

2.4.3 Linearidade

A linearidade consiste na verificação da existência de uma relação linear entre os valores medidos e as concentrações dos padrões de calibração. Para efeitos do presente trabalho, a linearidade é avaliada através de um método estatístico que segue a norma ISO 8466-1, onde, a partir de um conjunto de pares ordenados, se calcula a função de calibração linear e a função de calibração não linear.

De seguida é aplicado um teste estatístico onde são comparadas as funções de calibração linear e não linear e os respectivos desvio padrão residuais. Para tal, calcula-se a diferença das variâncias (DS^2) definido na equação (2.19) e realiza-se um teste TV como indicado na equação (2.22)

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y_1}^2 - (N - 3) \cdot S_{y_2}^2 \quad (2.19)$$

onde N corresponde ao número de padrões de calibração utilizados e S_{y_1} e S_{y_2} são dados pelas equações (2.20) e (2.21),

$$S_{y_1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_1)^2}{N - 2}} \quad (2.20)$$

$$S_{y_2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_2)^2}{N - 3}} \quad (2.21)$$

sendo \hat{y}_1 e \hat{y}_2 os valores previstos através do ajuste polinomial com polinómios de grau 1 e 2, respectivamente.

$$TV = \frac{DS^2}{S_{y_2}^2} \quad (2.22)$$

Analogamente ao teste de homogeneidade de variâncias compara-se o valor de TV com o valor tabelado da distribuição de Fisher (ou calculado com auxílio às ferramentas do Excel), onde se considera que a função calibração é linear se $TV \leq F_{\text{crítico}}$ ou é não linear se $TV > F_{\text{crítico}}$.

Em caso de se obter uma função calibração não linear poderá ajustar-se a gama de trabalho até a função calibração ser linear, ou se tal não for possível, deve ajustar-se com uma função não linear segundo a ISO 8466-2.

De uma forma mais simples poder-se-á avaliar a linearidade através da representação gráfica da função e a partir daí determinar o coeficiente de correlação (R) que deverá ser superior a 0.995.

A recta, dada pelas equações (2.23), (2.24) e (2.25) que melhor se ajusta aos pontos obtidos é determinada pelo método dos mínimos desvios quadrados.

$$y = a + b \cdot x \quad (2.23)$$

onde,

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})} \quad (2.24)$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (2.25)$$

e o coeficiente de correlação é dado pela equação (2.26).

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.26)$$

Durante a validação do método de ensaio deverão ser adoptadas medidas para realizar o estudo da curva de calibração e após a realização desta, estabelecer critérios de verificação da mesma. No presente trabalho, o estudo das curvas de calibração, apoia-se na construção de uma carta de controlo realizada com base nos declives de cinco curvas de calibração iguais, servindo esta como ferramenta de aceitação de novas curvas de calibração, como irá ser apresentado e discutido em capítulo próprio.

2.4.4 Limiares Analíticos

Os limiares analíticos, como o nome indica, são os limites para qual um dado analito pode ser detectado ou quantificado, geralmente designados por limite de detecção e limite de quantificação.

De acordo com a norma ISO 8466-1, o limite de detecção expressa o valor mínimo de concentração de analito que pode ser detectado ao nível de confiança de 95%, impondo em simultâneo uma probabilidade de 5% para o erro de falsa aceitação. Assim, quando se obtém um sinal abaixo do limite de detecção aceita-se que este existe mas a sua concentração é abaixo de um certo valor.

O limite de quantificação corresponde à menor concentração de analito que é possível quantificar com uma precisão e exactidão ao nível de confiança de 99%, correspondendo normalmente ao primeiro padrão de calibração (excluindo o branco), ou a outra concentração ligeiramente inferior, impondo em simultâneo uma probabilidade de 1% para o erro de falsa aceitação.

Existem várias formas de calcular os limiares analíticos, mas apenas será feita referência a duas formas de o fazer, concretamente, através de leituras de brancos e no caso de se efectuar calibrações lineares.

Podemos então calcular o limite de detecção e o limite de quantificação, a partir da leitura de um branco, a partir das equações (2.27) e (2.28),

$$LD = X_0 + 3.3 \cdot \sigma_0 \quad (2.27)$$

$$LQ = X_0 + 10 \cdot \sigma_0 \quad (2.28)$$

onde X_0 é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho e σ_0 é o desvio padrão associado a X_0 .

No caso de uma calibração linear, utiliza-se o desvio padrão residual e o declive da recta para determinar os limiares analíticos, sendo estes agora dados pelas equações (2.29) e (2.30),

$$LD = \frac{3.3 \times S_{y/x}}{b} \quad (2.29)$$

$$LQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{b} \quad (2.30)$$

onde $S_{y/x}$ é o desvio padrão residual da curva de calibração e b o declive da curva de calibração.

2.4.5 Precisão

A precisão é um parâmetro que deve sempre ser avaliado na validação de um método, pois define a concordância em resultados entre ensaios independentes sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, ou seja, é avaliada a dispersão dos resultados.

Para tal, podem utilizar-se três métodos diferentes, a repetibilidade, a reprodutibilidade e a precisão intermédia, sendo as duas primeiras formas extremas contudo a última a mais representativa da variabilidade. De uma forma muito simples, a repetibilidade e a reprodutibilidade variam nas condições de análise no que diz respeito a laboratório, analista e equipamentos e na forma de cálculo, como mostra a Figura 2.8.

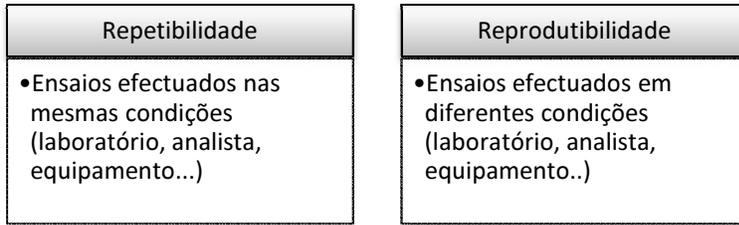


Figura 2.8 - Distinção entre repetibilidade e reprodutibilidade.

O cálculo deste parâmetro será exposto e desenvolvido no seguimento deste trabalho, dada a sua utilização no tratamento de dados da validação dos métodos de ensaio.

2.4.6 Exactidão

A exactidão traduz a concordância entre os resultados obtidos e um determinado valor de referência, a este como verdadeiro. Esta pode ser avaliada e representada de acordo com desvios entre os resultados e o valor tido como verdadeiro, através do uso de materiais de referência certificados (MRC) e ensaios interlaboratoriais ou através de percentagens de recuperação de analito, ou seja, através de ensaios de recuperação, onde são fortificadas amostras com um padrão certificado e se calcula a taxa de recuperação pela expressão já apresentada na sub-secção 2.4.1.

2.4.7 Cartas de controlo

Uma forma de controlar o grau de variabilidade de uma dada variável consiste na construção de um gráfico que possui linhas que delimitam determinado tipo de controlo, nomeadas de cartas de controlo. Esses limites são designados por linhas de aviso e linhas de controlo. De entre as muitas cartas de controlo existentes de acordo com o processo a que se aplicam, aqui apenas vão ser utilizadas cartas de controlo com base nas médias^[18], onde os limites são definidos pelas equações (2.31) a (2.34).

(2.31)

(2.32)

(2.33)

(2.34)

É importante referir que estas são algumas das possíveis abordagens da validação de métodos de ensaio, entre tantas outras que existem dependendo de vários factores que influenciam o tratamento dos dados e o grau de exigência destes, nomeadamente o sector de actuação, o nível de certificação e principalmente as Normas a seguir, pelo que, não importa apenas conhecer algumas metodologias de validação de métodos de ensaio, mas sim saber adequa-las devidamente ao nosso objecto de estudo.

Seguidamente irão ser identificados os estudos realizados no decorrer do presente projecto e expostas as metodologias utilizadas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

O presente capítulo destina-se à apresentação dos diferentes temas de estudo desenvolvidos no âmbito do projecto de acordo com os objectivos que foram propostos.

Assim, cada estudo de caso será inicialmente abordado de forma individual, proporcionando ao leitor um conhecimento aprofundado das várias temáticas, posteriormente procurar-se-á relacioná-los entre si de uma forma genérica, realçando a importância da sua abordagem como um conjunto e não em termos individuais.

3.1 Sistema de Gestão Ambiental

Numa fase inicial do projecto, conforme indicado no cronograma da Tabela 1.1, surgiu a oportunidade de contactar com o SGA já implementado na PEGOP, bem como colaborar e desenvolver projectos integrantes da empresa (Projecto KTEJO), implementar acções de melhoria no que diz respeito ao Sistema de Controlo de Agentes Perigosos (CAPS), e também, ainda que de forma sucinta, estudar o impacto da implementação do projecto de dessulfurização e desnitrificação nas emissões de gases (SO_2 , NO_x e Partículas), sendo então estas as temáticas desenvolvidas nos próximos parágrafos.

3.1.1 Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde

De acordo com a metodologia de estudo apresentada no Capítulo 1 e estando concluída a fase de conhecimento e contacto com determinada área, concretamente, o contacto com o Sistema de Gestão Ambiental, onde foi possível compreender, aplicar e desenvolver os conhecimentos até então apreendidos, foi-me possível detectar, estudar e propor melhorias no Sistema de Gestão Ambiental, nomeadamente no que diz respeito ao Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde.

De forma ordenada cronologicamente, esta temática foi desenvolvida da seguinte forma:

1. Enquadramento da temática;
2. Inventário de Substâncias Perigosas (produtos químicos industriais, produtos de limpeza e desinfecção, produtos de decapagem e pinturas (diluente, solventes, tintas..), gases, pesticidas, etc), bem como as restantes fases do cálculo do nível de perigosidade do estabelecimento;
3. Identificação de melhorias na gestão e procedimentos de controlo de substâncias perigosas;
4. Proposta de melhorias;
5. Implementação de melhorias.

3.1.1.1 Enquadramento SEVESO

O decreto-lei n.º 254/2007, de 12 de Julho de 2007, que transpõe para direito interno a directiva n.º 2003/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2003, que altera a directiva n.º 96/82/CE, também nomeado por Seveso¹ III, estabelece o regime de prevenção de acidentes graves que envolvam substâncias perigosas e de limitação das suas consequências para o Homem e o Ambiente.

Assim, todos os estabelecimentos que possuam substâncias perigosas em determinadas quantidades, devem, de modo a que estas possam continuar em sua posse, aplicar medidas de prevenção e controlo de modo a não existirem acidentes com as referidas substâncias perigosas.

No referido decreto-lei, são dadas instruções para calcular o nível de perigosidade e de acordo com o resultado, aplicar medidas e obedecer a vários requisitos como irá ser explanado no seguimento do trabalho. O cálculo do nível de perigosidade da instalação de acordo com as substâncias existentes, faz-se de acordo com o diagrama da Figura 3.1. Para esta avaliação consideram-se como perigosas as substâncias que tiverem alguma frase de risco indicada na Tabela 3.1.

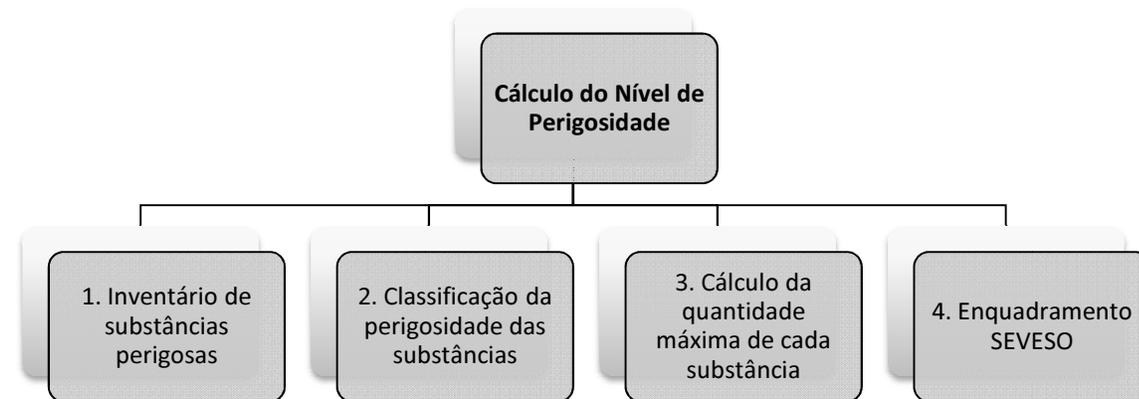


Figura 3.1 - Diferentes fases do cálculo do nível de perigosidade.

¹ Nome de cidade italiana onde ocorreu um grave acidente com substâncias químicas.

Tabela 3.1 - Classificação de substâncias perigosas segundo a SEVESO.

Frases de Risco	Classificação
R26, R27, R28	Muito tóxico
R23, R24, R25	Tóxico
R9, R8, R7	Comburentes
R2 ou R3	Explosivo
R10	Inflamáveis
R17	Facilmente inflamáveis
R11	Líquidos facilmente inflamáveis
R12	Extremamente inflamáveis
R50 ou R50/53	Muito tóxico para os organismos aquáticos
R51/53	Tóxico para os organismos Aquáticos
R14 ou R14/15	Reage violentamente em contacto com a água
R29	Em contacto com a água liberta gases tóxicos

Após a realização deste estudo, e por meio de cálculos indicados no Anexo A.3, poderá chegar-se a três resultados possíveis, concretamente, ou o estabelecimento não se encontra abrangido por este decreto-lei, ou se encontra no nível inferior de perigosidade, ou se encontra no nível superior de perigosidade. Caso o estabelecimento esteja abrangido pelo referido decreto-lei, e como referido anteriormente, existem subjacentes a este, obrigações que passo a indicar:

a) Nível Inferior e Superior de Perigosidade:

- Avaliação da compatibilidade de localização;
- Notificação;
- Política de prevenção de acidentes graves;
- Efeito Dominó;
- Obrigações em caso de acidente grave: acção e comunicação.

b) Nível Superior de Perigosidade:

- Relatório de Segurança;
- Auditoria ao Sistema de Gestão de Segurança;
- Plano de Emergência Interno: elaboração, revisão e actualização;
- Exercícios de simulação do Plano de Emergência Interno (PEI);
- Elementos para a elaboração do PEI: elaboração e actualização;
- Efeito Dominó: exercícios de simulação do PEI conjuntos.

Concretamente na Pegop, e modo a integrar toda a envolvente não só em termos legais, mas também em termos internos, procurou-se reunir todos os trabalhos desenvolvidos neste âmbito. Assim, foi constatado que:

- A Pegop reúne as condições que implicam obrigações segundo a SEVESO (uma quantidade de substâncias perigosas que enquadram a Pegop no nível mínimo de perigosidade);
- Existe na intranet da empresa uma base de dados com identificação de todas as substâncias presentes e documentos como as respectivas Fichas de Dados de Segurança;
- Existe um procedimento que define as regras para a implementação de um sistema que permita manter e actualizar um inventário das diferentes substâncias utilizadas na Central, com as respectivas indicações de segurança para o seu manuseamento e armazenagem (Anexo A.4);
- Foi realizado um inventário de substâncias perigosas que se encontra desactualizado;

Assim, foi realizado um novo inventário de substâncias, bem como implementadas algumas melhorias no Sistema de Gestão que tiveram como objectivo resolver as possíveis melhorias identificadas:

- Quando é adquirido um produto, nem sempre se tem em conta o nível de perigosidade da instalação, ou se faz uma avaliação de impacte ambiental, provocando um controlo pouco eficaz no que diz respeito ao nível de perigosidade;
- As Fichas de Dados de Segurança nem sempre são solicitadas, o que pode constituir um problema, uma vez que é obrigatório ter em posse da empresa a Ficha de Dados de Segurança de todos os produtos químicos;
- Não existe no local de manuseamento/armazenagem de produtos perigosos uma ficha com informação sobre a segurança do produto rapidamente disponível para qualquer pessoa que possa utilizar o referido produto, podendo levar a um maior insucesso na diminuição de acidentes com substâncias perigosas.

Assim, teve-se como objectivo controlar de forma eficaz o nível de perigosidade da instalação bem como outros parâmetros de segurança, como será apresentado e discutido no Capítulo 4.

3.1.2 Impacto do Projecto de Dessulfurização e Desnitrificação nas Emissões de Gases

Sendo o controlo da qualidade do calcário e do gesso, provenientes do projecto de dessulfurização e desnitrificação, o principal alvo de estudo deste trabalho e sendo objectivo primordial deste projecto a

redução das emissões de SO₂, NO_x e partículas, procurou-se, neste trabalho, evidenciar as melhorias e o sucesso da implementação deste projecto relativamente às referidas emissões .

Assim, e tendo em conta que existe um controlo em contínuo destas emissões, realizou-se um estudo temporal das médias mensais das emissões de SO₂, NO_x e partículas, que se procurou evidenciar através de tabelas e gráficos, que serão apresentados em capítulo próprio.

Para o efeito objectivado, considerou-se suficientemente significativo o estudos dos valores das emissões dos três referidos parâmetros durante 21 meses, concretamente de Abril de 2008 a Dezembro de 2009. Note-se ainda que o funcionamento do projecto de dessulfurização e desnitrificação teve início durante o mês de Outubro de 2008.

3.2 Controlo Químico de Qualidade

A segunda fase do presente trabalho foi dedicada ao controlo de qualidade no laboratório químico, concretamente no laboratório dedicado ao projecto de desnitrificação e dessulfurização (LCPD). Seguidamente serão apresentados métodos e considerações teóricas relativas não só aos métodos de análise em si, mas também quanto à validação de alguns métodos de ensaio, uma vez que este laboratório ainda de encontra em desenvolvimento.

3.2.1 LCPD (Large Combustion Plan Directive)

Como referido anteriormente, o controlo referente ao projecto de desnitrificação e dessulfurização pode ser dividido em 4 áreas, nomeadamente: Leite de Cal, Pasta Aquosa de Gesso, Gesso e Cinzas, sendo alguns parâmetros destas controlados em laboratório. A Tabela 3.2 resume quais os parâmetros a analisar para cada área especificada.

Tabela 3.2 - Parâmetros a analisar no laboratório resultantes do projecto LCPD.

	Parâmetros
Leite de Cal	% Sólidos
	Densidade
Pasta Aquosa de Gesso	pH
	Condutividade
	% Sólidos
	Densidade
Gesso	Humidade
	Pureza
	Cloretos
	Sulfitos
	Carbonatos
Cinzas	Amónia

Para efeito deste projecto, apenas irão ser discutidos três destes métodos, apesar de todos terem sido estudados e postos em prática, concretamente, a determinação do teor de cloretos e da humidade do gesso e a determinação do teor de amónia nas cinzas. Todos os restantes métodos adaptados ao laboratório encontram-se em anexo (Anexo A.6).

A escolha destes três métodos não foi aleatória, teve-se em conta o facto de serem três métodos totalmente diferentes, ou seja, a determinação do teor de cloretos é um método que se apoia numa titulação para a determinação do teor destes, a determinação da humidade, é um método gravimétrico, e a amónia nas cinzas é determinada através de leitura espectroscópica. Assim, consegue-se obter um controlo estatístico variado, com um maior leque de métodos e controlo estatístico, proporcionando ao leitor uma análise mais vasta no que diz respeito ao controlo de qualidade.

Assim, nos próximos parágrafos irão ser apresentados os procedimentos de análise destes três parâmetros, bem como as metodologias utilizadas para a sua implementação e validação.

3.2.1.1 Determinação do Teor de Cloretos

O método utilizado na determinação do teor de cloretos no gesso teve como base o método de determinação do teor de cloretos nas cinzas, um método já implementado no laboratório. Sendo a amostra a analisar um produto diferente, e podendo o método não ser adequado para tal, houve a necessidade de validar o método para a determinação deste parâmetro no gesso, sublinhando que para a unidade de produção de gesso em causa, o teor de cloretos no gesso não pode exceder os 100 ppm (0.01%).

Este método consiste em ferver a amostra de gesso com ácido nítrico diluído de modo a decompô-lo e a remover interferências. Os cloretos precipitam através da adição da solução de nitrato de prata onde precipita cloreto de prata, AgCl. Após ferver a solução, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidas à temperatura ambiente e o excesso de nitrato de prata é titulado com uma solução de tiocianato de amónia usando indicador de sulfato de amónia e ferro III.

Seguidamente, utiliza-se a equação (3.1) para calcular o teor de cloretos,

$$Cl^{-} (ppm) = \frac{35.45 \times C_{AgNO_3} \times (V_{Br} - V) \times 10^{-3}}{m} \quad (3.1)$$

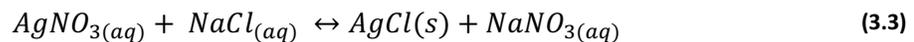
onde Cl^{-} corresponde ao teor de cloretos na amostra em ppm, C_{AgNO_3} é a concentração do nitrato de prata aferido em mol/L, o V_{br} corresponde ao volume gasto na titulação do branco², em mL, V o volume gasto na titulação da amostra, em mL e m representa a massa de amostra pesada, em g.

O cálculo do teor de cloretos em soluções padrão, deve seguir a equação (3.2),

$$Cl^{-} (ppm) = \frac{35.45 \times C_{AgNO_3} \times (V_{Br} - V) \times V_{total}}{V_{toma}} \quad (3.2)$$

onde V_{total} corresponde ao volume de solução padrão preparado e V_{toma} corresponde ao volume tomado para a determinação do teor de cloretos.

A aferição do nitrato de prata é realizada através da titulação da solução padrão de cloreto de sódio com a solução de nitrato de prata, (ver reacção resultante (3.3)) utilizando cromato de potássio como indicador e repetindo o ensaio três vezes, encontrando-se o método descrito em pormenor no Anexo A.7.



O cálculo da concentração de nitrato de prata vem assim dado pela equação (3.4),

$$C_{AgNO_3}(M) = \frac{10 \times 0.05 \times m_{pesada}}{V_{médio} \times 0.725} = 0.69 \times \frac{m_{pesada}}{V_{médio}} \quad (3.4)$$

² Ensaio realizado exactamente segundo o método de ensaio referenciado, mas sem amostra.

onde, $V_{\text{médio}}$ é o volume da solução de AgNO_3 0.05 M gasto na aferição até ao ponto de viragem do indicador (média de três ensaios), C_{AgNO_3} corresponde à concentração da solução de AgNO_3 que queremos determina, e m_{pesada} é a massa de cloreto de sódio (NaCl).

A aferição do tiocianato de amónia é realizada através da titulação da solução padrão de nitrato de prata aferida com a solução de tiocianato de amónia cuja concentração se pretende determinar, e pode ser calculada pela equação (3.5), realizando o ensaio em triplicado.

$$C_{\text{NH}_4\text{SCN}} (M) = \frac{10 \times C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{médio}}} \quad (3.5)$$

Em que $V_{\text{médio}}$ é o volume da solução de NH_4SCN gasto na aferição até ao ponto de viragem do indicador (média de três ensaios), $C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ é a concentração da solução de NH_4SCN que se quer determinar e C_{AgNO_3} é a concentração da solução de AgNO_3 determinada anteriormente.

Assim e tendo em conta os métodos apresentados, a metodologia prática para a validação do método de determinação do teor de cloretos passou pelas seguintes fases:

- i. Preparação de soluções e aferição do nitrato de prata e do tiocianato de amónia;
- ii. Validação da gama de trabalho através de 10 leituras do padrão mais baixo (5.00 ppm) e 10 leituras do padrão mais alto (150 ppm), escolhidos tendo em conta a aplicabilidade do método;
- iii. Verificação da homogeneidade de variâncias, tendo em conta as 10 leituras de cada padrão referido no ponto anterior;
- iv. Cálculo da precisão intermédia através do estudo de padrões variando o dia e o analista;
- v. Avaliação da precisão através da ANOVA. Para tal realizaram-se 5 ensaios durante 5 dias (25 ensaios) para cada um de três padrões distribuídos pela gama de trabalho (5.00, 75.0 e 150 ppm), ou seja, um total de 75 ensaios;
- vi. Avaliação da exactidão através de ensaios de recuperação.

No Capítulo 4 irá então ser discutido o método, o cálculo dos resultados e os resultados obtidos na validação do método.

3.2.1.2 Determinação da Humidade no Gesso

A determinação da humidade no gesso é realizada através de um método gravimétrico, descrito em pormenors no Anexo A.8, ou seja, é baseado em diferença de massas. A amostra de gesso é submetida a uma temperatura de 40 °C (para que todas as propriedades do gesso permaneçam intactas), até peso constante, sendo o cálculo da humidade baseado nas massas da amostra antes e depois de esta ser submetida à temperatura de 40 °C, equação (3.6),

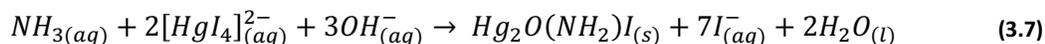
$$H(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (3.6)$$

onde m representa as massas, em gramas, da caixa de Petri vazia (m_1), massa total húmida (m_2 , massa conjunta da caixa de Petri com o gesso húmido) e massa total seca (m_3 , conjunto da caixa de Petri com o gesso seco a 40 °C), sendo imperativo para a qualidade do gesso que o valor percentual da humidade do gesso, $H(\%)$, seja inferior a 10%.

Uma vez que não existem padrões de gesso para determinar a humidade, foram apenas utilizadas amostras no estudo do método. Assim realizaram-se 12 ensaios sobre a mesma amostra e por dois analistas e em dias diferentes de modo a avaliar a precisão do método.

3.2.1.3 Determinação da Amónia nas Cinzas

O método de determinação da concentração de amónia nas cinzas, cuja descrição se encontra no Anexo A.9, consiste em passar a amónia existente nas cinzas para a água. O reagente de Nessler (solução fortemente alcalina contendo um complexo de iodeto de mercúrio) reage com a amónia desenvolvendo uma cor âmbar, cuja intensidade, proporcional ao conteúdo em amónia, é determinada colorimetricamente. A equação (3.7) traduz a reacção do reagente de Nessler com a amónia e podemos calcular a sua concentração pela equação (3.8)



$$C_{NH_3} \text{ (ppm)} = \frac{C_{NH_3 \text{ lida}} \times 1.22 \times V_{H_2O}}{m_{cinza}} \quad (3.8)$$

Sendo C_{NH_3} o valor de amónia na amostra, em mg/Kg, a $C_{\text{NH}_3\text{lida}}$ corresponde ao valor de amónia lido no espectrofotómetro, em ppm, a m_{cinza} é a massa de amostra de cinza usada na determinação, em g, e $V_{\text{H}_2\text{O}}$ representa o volume de água utilizado para lavar a cinza, em mL.

Este método implica a validação do método de ensaio em si e a validação da curva de calibração. Iniciou-se assim a validação da curva de calibração com base na norma ISO 8466-1, com a seguinte ordem de trabalho:

- i. Realização de 5 curvas de calibração como indicado no método de calibração indicado no Anexo A.9;
- ii. Escolha da melhor curva através do cálculo de coeficientes de correlação e limites de quantificação;
- iii. Realização de 10 réplicas do padrão mais baixo e mais alto da curva de calibração escolhida para avaliar a homogeneidade de variâncias;
- iv. Verificação da linearidade da curva de calibração de acordo com a ISO 8466-1;
- v. Realização de carta de controlo para posterior controlo de declives de novas curvas.

Validada a curva de calibração seguiu-se a validação do método de ensaio onde foram realizados ensaios sobre um padrão na ordem de grandeza das amostras por dois analistas diferentes e em dias diferentes de modo a avaliar a precisão intermédia. Foram ainda realizados 12 ensaios sobre uma amostra de modo a estudar o comportamento do método em amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Importa agora neste capítulo discutir as metodologias utilizadas, os resultados obtidos e o tratamento estatístico utilizado como ferramenta na interpretação de resultados. Para tal irá ser seguida a mesma ordem temática, pelo que inicialmente se irá abordar o Sistema de Gestão Ambiental e seus resultados e seguidamente o trabalho realizado no âmbito do Controlo de Qualidade.

4.1 Sistema de Gestão Ambiental

Dado o contexto do desenvolvimento do presente projecto, e tendo este uma componente desenvolvida no âmbito do Sistema de Gestão Ambiental, obtiveram-se dois tipos de resultados. O primeiro resulta da integração de todo o Sistema de Gestão Ambiental e algumas melhorias implementadas, enquanto que o segundo visa concluir sobre o sucesso da implementação de um projecto de desnitrificação e dessulfurização. Assim, irão aqui ser apresentados os respectivos resultados e desenvolvidas algumas discussões sobre tais resultados.

4.1.1 Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde

Foi então no contexto apresentado na sub-secção 3.1.1 que se deu início ao cálculo do nível de perigosidade das instalações da Pegop, tarefa essa que levou à apresentação de propostas de melhoria que foram posteriormente implementadas, como irá ser descrito no decorrer do trabalho. Assim, seguidamente irão ser descritos e discutidos cada fase de desenvolvimento desta temática.

4.1.1.1 Inventário de Substâncias Perigosas

Como referido na sub-secção 3.1.1, existia um inventário desactualizado das substâncias consideradas perigosas pelo Decreto-Lei SEVESO, cujos valores resultavam na atribuição do nível inferior de perigosidade para a Pegop, tal como indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Enquadramento SEVESO desactualizado.

		$q/Q_{\text{coluna}2}$	$q/Q_{\text{coluna}3}$
Resultado da Regra da Adição	Total $\Sigma q/Q$ Categorias 1 e 2	-	-
	Total $\Sigma q/Q$ Categorias 3,4,5,6,7 e 8	4.25	0.95
	Total $\Sigma q/Q$ Categoria 9	3.15	0.78

Os valores da coluna $q/Q_{\text{coluna } 2}$, uma vez superiores a 1, indicam que o estabelecimento se encontra no nível inferior de perigosidade. Contudo podemos observar que os valores $q/Q_{\text{coluna } 3}$ se encontram muito próximos de 1, ou seja, o estabelecimento estará consequentemente muito próximo do nível superior de perigosidade, pelo que é necessário ter algum cuidado acrescido.

Iniciou-se assim um novo cálculo do nível de perigosidade começando por realizar o levantamento de todas as substâncias presentes na instalação, incluindo todos os produtos químicos industriais, produtos presentes nas oficinas e armazéns, gases, pesticidas, etc.

Procedeu-se à classificação das substâncias presentes no inventário, como perigosas segundo a classificação disponibilizada (Tabela 3.1) bem como os cálculos que permitem enquadrar o estabelecimento num nível de perigosidade. Encontra-se de seguida, as substâncias consideradas perigosas, bem como as respectivas quantidades e valores que determinam o nível de perigosidade da instalação. Foi assim possível constatar que, ainda que muito próximo do nível superior de perigosidade, a empresa se encontra no nível inferior de perigosidade (ver valores da Tabela 4.2).

Apesar de os resultados serem idênticos aos anteriormente reportados, confirmou-se assim a importância de controlar as quantidades de substâncias perigosas na instalação, uma vez que esta se encontra no nível inferior de perigosidade, mas muito próximo do nível superior.

Tabela 4.2 - Novo enquadramento SEVESO.

Identificação	Estado Físico	Quantidade Máxima, q (Ton)	Enquadramento SEVESO				
			Substância Designada/Categoria Seveso	Q _{coluna2}	Q _{coluna3}	q/Q _{coluna2}	q/Q _{coluna3}
Acetileno	Gás	0,096	Substância Designada	5	50	1.92x10 ⁻²	1.92x10 ⁻³
Catalisador	Líquido	0,026	6	5000	50000	5.18x10 ⁻⁶	5.18x10 ⁻⁷
Cladox	Líquido	0,024	7	5000	50000	4.8x10 ⁻⁶	4.8x10 ⁻⁷
Csit	Líquido	0,042	6	5000	50000	0.41	0.10
Esmalte silapoxi liso - tintas Silaca	Líquido	0,043	6	5000	50000	8.58x10 ⁻⁶	8.58x10 ⁻⁷
Friazinc R-comp.A	Líquido	0,029	6	5000	50000	5.73x10 ⁻⁶	5.73x10 ⁻⁷
Gasóleo	Líquido	71,820	Substância Designada	2500	25000	2.87x10 ⁻²	2.87x10 ⁻³
Gasolina sem chumbo 95	Líquido	0,118	Substância Designada	2500	25000	4.7x10 ⁻⁶	4.7x10 ⁻⁷
Hidrazina a 2%	Líquido	6,565	6	5000	50000	1.31x10 ⁻⁵	1.31x10 ⁻⁴
Hidrazina a 15%	Líquido	1,570	Substância Designada	0,5	2	3.13	0.78
Hidrogénio	Gás	3,530	Substância Designada	5	50	0.706	0.071
Inertol 49 W espesso	Líquido	0,025	6 9	5000 200	50000 500	4.92x10 ⁻⁶ 1.23x10 ⁻⁴	4.92x10 ⁻⁷ 4.92x10 ⁻⁵
Oxigénio	Gás	0,270	Substância Designada	200	2000	1.35x10 ⁻³	1.35x10 ⁻⁴
Petronil	Líquido	0,683	9	200	500	3.42x10 ⁻³	1.36x10 ⁻³
Propano	Gás	20,393	Substância Designada	50	200	0.408	0.102
Protóxido de azoto	Gás	0,035	3	50	200	7.00x10 ⁻⁴	1.75x10 ⁻⁴
White Spirit	Líquido	0,013	6 9	5000 200	50000 500	2.65x10 ⁻⁶ 6.63x10 ⁻⁵	2.65x10 ⁻⁷ 2.65x10 ⁻⁵
Total Σq/Q Categorias 1e2							-
Total Σ q/Q Categorias 3, 4, 5, 6, 7 e 8						4.27	0.96
Total Σ q/Q Categoria 9						3.87	0.89

O inventário foi assim enviado à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e como será descrito seguidamente, foi implementado um sistema para manter actualizado este inventário.

4.1.1.2 Melhorias no Sistema de Gestão

No decorrer do cálculo do nível de perigosidade, e como referido anteriormente, foram identificadas várias possíveis melhorias na gestão e procedimentos de substâncias perigosas. Foram então apresentadas propostas de melhoria com o objectivo de melhorar o Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde, implementar regras de modo a manter e actualizar um inventário de substâncias perigosas e ainda definir procedimentos de prevenção e controlo dos perigos associados a

acidentes graves que envolvam substâncias perigosas. Para tal, foram realizadas alterações ao procedimento anteriormente referido, sendo o resultado apresentado no Anexo A.4.

De uma forma esquemática, pode representar-se o funcionamento e organização do referido procedimento pela Figura 4.1, que indica que se pretende que haja um contacto contínuo entre os fornecedores de substâncias perigosas e o Departamento de Aprovisionamentos de modo a manter a última versão das Fichas de Dados de Segurança sempre actualizada na empresa, objectivando assim uma gestão eficaz no que diz respeito à obrigatoriedade de existir as Fichas de Dados de Segurança de todos os produtos (perigosos ou não) na empresa.

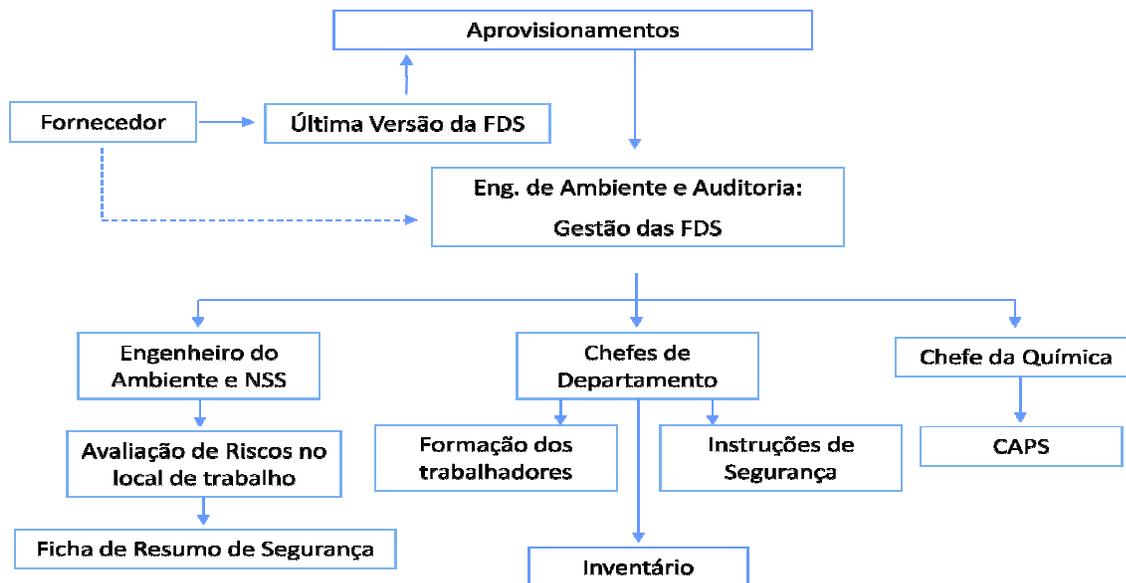


Figura 4.1 - Esquema representativo do funcionamento do novo procedimento do CAPS.

Quando se pretende realizar uma compra, é pedida a Ficha de Dados de Segurança antes de comprar o produto. A Ficha de Dados de Segurança é enviada ao Engenheiro de Ambiente e Auditoria que fará uma avaliação de acordo com o Impacte Ambiental e o Nível de Perigosidade da instalação e em caso de decisão de compra envia a mesma ao Núcleo de Saúde e Segurança (NSS), aos Chefes de Departamento e ao Chefe da Química, tendo estes as seguintes funções:

- NSS – em caso de se considerar o produto perigoso e que necessita de informação adicional de modo a poder utilizar o produto em condições de segurança, serão realizadas avaliações de risco

sobre trabalhos que envolvam esse produto, e será preenchida a Ficha de Resumo de Segurança, com todas as informações necessárias para trabalhar em segurança e para saber actuar em caso de acidente, para posterior disponibilização no local de trabalho.

- Chefes de Departamento – Em caso de informação relevante de segurança, esta deve ser comunicada aos seus colaboradores e em caso de substância considerada perigosa, deverá ser actualizado o inventário do seu departamento.
- Chefe da Química – Sendo este o responsável por manter a base de dados disponível na intranet actualizada, deverá disponibilizar a Ficha de Dados de Segurança do produto bem com as informações adicionais descritas no procedimento.

Assim, é possível disponibilizar a informação de segurança necessária para trabalhar com o mínimo de riscos possível, manter actualizadas e disponíveis todas as Fichas de Dados de Segurança e controlar o nível de erigosidade da instalação.

Sendo este um procedimento que envolve uma grande percentagem de trabalhadores da Pegop e seus prestadores de serviços permanentes, estes tiveram a oportunidade de assistir a uma formação no sentido de perceberem e compreenderem as alterações efectuadas, bem como o apelo à colaboração no cumprimento do procedimento de modo a minimizar acidentes e possíveis não conformidades. Assim foram realizadas 15 sessões de formação de modo a ser possível a todos os trabalhadores da Pegop e todos os trabalhadores de prestadores de serviço permanentes, presenciarem e colaborarem no sentido de cumprir a legislação obrigatória.

4.1.2 Impacto do Projecto de Dessulfurização e Desnitrificação nas Emissões de Gases

Após a reunião dos valores médios diários das emissões de SO₂, NO_x e partículas durante o período de tempo de 1 de Abril de 2008 a 31 de Dezembro de 2009, calcularam-se as médias para cada mês bem como os respectivos desvios-padrão, sendo estes os valores utilizados para a realização deste breve estudo do impacte do presente projecto. Estes valores apresentam-se esquematizados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores médios mensais de emissões na Pegop: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.

		Médias Mensais			Estimativa de dispersão								
		SO ₂ mg/Nm ³	NO _x mg/Nm ³	Partículas mg/Nm ³	SO ₂			NO _x			Partículas		
					sx	Low	High	sx	Low	High	sx	Low	High
2008	Abril	1582.55	762.33	114.44	638.44	944.11	2220.99	97.46	664.87	859.79	93.33	21.11	207.77
	Maio	1741.48	601.08	172.63	588.42	1153.06	2329.90	280.33	320.75	881.41	65.31	107.32	237.94
	Junho	1361.78	546.16	81.00	76.58	1285.19	1438.36	81.71	464.45	627.87	44.32	36.68	125.32
	Julho	1303.08	577.63	61.93	247.57	1055.50	1550.65	29.47	548.17	607.10	18.09	43.84	80.01
	Agosto	1294.02	544.25	59.77	185.71	1108.30	1479.73	102.57	441.67	646.82	46.33	13.44	106.09
	Setembro	839.38	531.39	36.83	450.01	389.37	1289.39	136.68	394.71	668.07	34.31	2.52	71.14
	Outubro	139.75	355.10	16.41	104.90	34.85	244.66	135.70	219.40	490.80	19.05	-2.64	35.46
	Novembro	171.18	399.18	16.11	111.41	59.77	282.60	243.91	155.27	643.09	20.28	-4.17	36.38
	Dezembro	142.74	188.54	8.12	51.29	91.45	194.03	42.05	146.49	230.59	0.85	7.27	8.97
2009	Janeiro	163.57	185.65	9.91	136.43	27.13	300.00	32.51	153.14	218.15	1.97	7.94	11.88
	Fevereiro	76.96	178.01	9.61	20.32	56.64	97.28	16.72	161.29	194.73	4.37	5.25	13.98
	Março	80.57	174.49	8.14	14.43	66.13	95.00	12.02	162.47	186.51	1.43	6.71	9.57
	Abril	85.31	163.30	9.14	22.61	62.70	107.92	14.57	148.73	177.87	1.88	7.26	11.02
	Maio	75.23	154.66	6.64	21.75	53.48	96.99	33.96	120.70	188.62	2.63	4.01	9.27
	Junho	96.82	162.01	6.80	25.10	71.72	121.93	7.25	154.77	169.26	0.85	5.95	7.65
	Julho	92.14	139.52	5.75	20.31	71.83	112.45	24.71	114.81	164.22	1.32	4.43	7.07
	Agosto	84.65	150.21	6.31	15.33	69.32	99.98	5.85	144.36	156.06	1.31	5.00	7.62
	Setembro	88.50	156.42	6.57	16.31	72.19	104.81	12.01	144.41	168.44	2.24	4.33	8.80
	Outubro	67.90	126.28	7.72	13.88	54.02	81.77	8.01	118.27	134.29	6.37	1.35	14.08
	Novembro	101.01	152.51	3.76	16.08	84.93	117.08	16.22	136.29	168.73	4.04	-0.27	7.80
	Dezembro	92.71	165.74	2.18	9.13	83.59	101.84	10.58	155.16	176.33	0.39	1.79	2.56

Sendo o objectivo geral deste projecto a diminuição das emissões para os valores referidos na Tabela 2.1 e sublinhando que o projecto teve início em Outubro de 2008, podemos rapidamente aperceber-nos do sucesso do cumprimento deste objectivo, como será focado individualmente para cada parâmetro seguidamente.

a) Relativamente à emissão de SO₂, e posteriormente à implementação do processo de dessulfurização, as emissões rondavam o valor de 1300 mg/Nm³ de SO₂, contudo e após Outubro de 2008, as emissões baixaram drasticamente para valores sempre abaixo dos 200 mg/Nm³, ou seja, o objectivo de redução de emissões para este parâmetro foi completamente cumprido. Apresenta-se na Figura 4.2 uma representação gráfica que evidencia essa descida nos valores destas emissões.

Como referido anteriormente, a descida acentuada destes valores deve-se à reacção do dióxido de enxofre contido nos gases de combustão, com o carbonato de cálcio introduzido no processo, que pode

ser traduzido pela equação (2.1), resultando assim, globalmente, dois produtos importantes, o gesso (sulfato de cálcio) e dióxido de carbono.

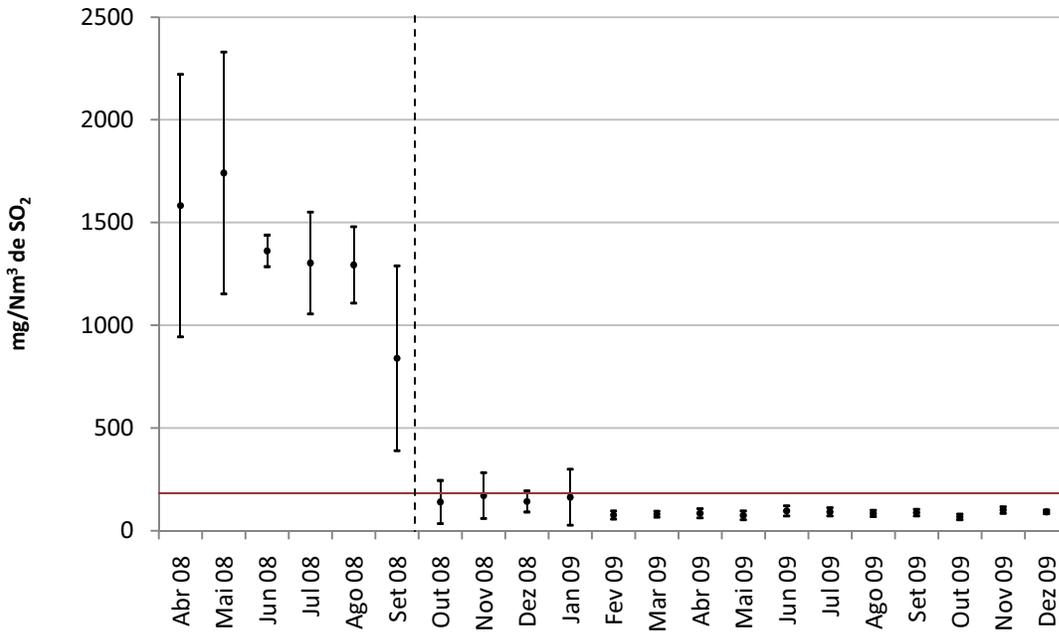


Figura 4.2 - Reresentação gráfica das médias mensais de emissões de dióxido de enxofre: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.

b) As emissões de NO_x , previamente à implementação do processo de desnitrificação, apesar de inferior às emissões de SO_2 , eram ainda superiores ao estabelecido pelo Decreto-Lei nº 178/2003 de 5 de Agosto. Contudo, após Outubro de 2008, as emissões desceram de valores que rondavam os 600 mg/Nm^3 de NO_x para valores inferiores a 200 mg/Nm^3 de NO_x como previsto e demonstrado pela representação gráfica da Figura 4.3.

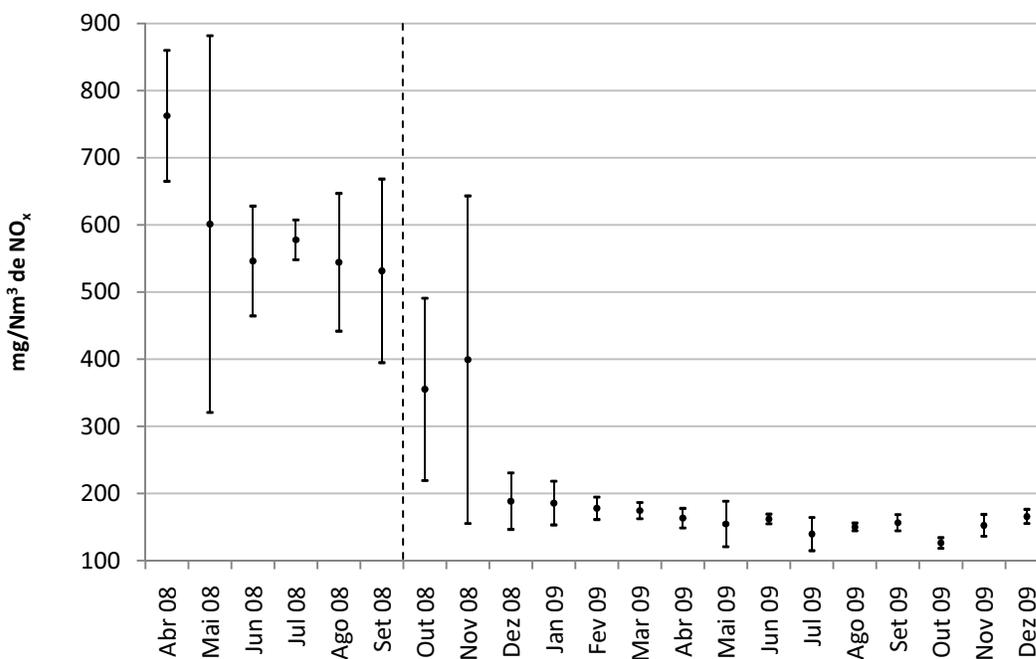


Figura 4.3 - Representação gráfica das médias mensais de emissões de óxidos de azoto: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.

A descida de cerca de 60% dos valores de emissão de NO_x devem-se à reacção da amónia com o NO_x , convertendo-se em N_2 e H_2O como mostram as equações principais do processo (2.2) e (2.3).

c) Relativamente às partículas, apesar de o limite previsto para 2016 ser de 50 mg/Nm^3 , a redução deste parâmetro foi para além desse valor, apresentando actualmente emissões na ordem dos 10 mg/Nm^3 de partículas, como podemos analisar pela representação gráfica da Figura 4.4.

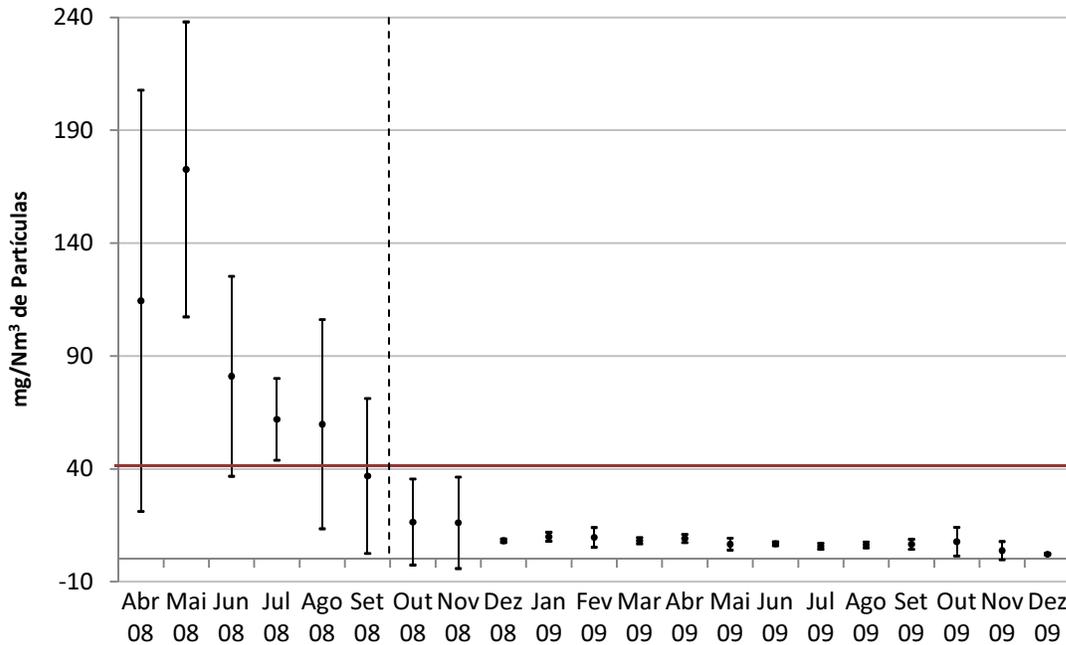


Figura 4.4 - Representação gráfica das médias mensais de emissões de partículas: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.

A realização deste projecto que envolveu um grande investimento e empenho por parte de todos os trabalhadores envolvidos, demonstra claramente a dedicação da Central Termoeléctrica do Pego não só ao cumprimento da legislação em vigor, mas o respeito pelo Ambiente.

4.2 Controlo Químico de Qualidade

Tendo em conta a fase ainda inicial em que se encontrou esta área do laboratório, muito trabalho foi realizado com o objectivo de estabelecer metodologias de análise, apurar técnicas adequadas, realizar documentos da qualidade, proceder à validação de métodos e toda uma orgânica funcional que está patente por detrás de um laboratório com um elevado nível de rigor e exigências. Contudo, para efeito do presente trabalho escrito, apesar de todos os resultados serem de objecto de discussão e interesse para a comunidade científica, apenas irão ser apresentados resultados com maior relevância estatística ao nível do controlo de qualidade, de modo a que os objectivos inicialmente propostos não sejam ultrapassados e não haja uma expansão da temática inicialmente definida.

Assim, apenas serão aqui tratados os resultados relativos ao estudo e validação das três técnicas anteriormente referidas, concretamente, a determinação do teor de cloretos e da humidade no gesso e a determinação da amónia nas cinzas.

4.2.1 LCPD

Irão agora ser apresentados e discutidos os resultados das metodologias referidas na sub-secção 3.2.1, focando-nos na determinação do teor de cloretos e do teor da humidade no gesso e na determinação do teor de amónia nas cinzas.

4.2.1.1 Determinação do Teor de Cloretos

De uma forma genérica este método consiste em adicionar, em excesso, nitrato de prata à amostra de modo a precipitar cloreto de prata. Este é seguidamente filtrado, ficando apenas na solução filtrada os cloretos que não reagiram, ou seja, o excesso. Esse excesso de cloretos é titulado com tiocianato de amónia e a partir daí é calculado o teor de cloretos na amostra. De modo a eliminar interferências e impurezas, a amostra é previamente atacada com ácido nítrico diluído.

i) Preparação de soluções e aferição do nitrato de prata e do tiocianato de amónia

Preparadas as soluções de nitrato de prata e de tiocianato de amónia necessárias à determinação de cloretos, procedeu-se à sua aferição de acordo com o métodos referidos na sub-secção 3.2.1.1. Para a aferição do nitrato de prata, pesou-se um total de 0.7264 g de cloreto de sódio e dos três ensaios resultou um volume médio de 9.593 (0.012) mL de nitrato de prata gasto na titulação. De acordo com a equação (3.4) a concentração da solução de nitrato de prata preparada é de 0.05183 M.

Tendo em conta o método apresentado na sub-secção 3.2.1.1 para a aferição do tiocianato de amónia e utilizando o valor da concentração do nitrato de prata anteriormente calculado (0.052 M), utilizou-se a equação (3.5) no cálculo da concentração da solução de tiocianato de amónia preparada. O volume médio de tiocianato de amónia gasto nas titulações foi de 10.253 (0.031) mL, o que traduz uma concentração de tiocianato de amónia de 0.05055 M.

ii) Definição da Gama de Trabalho

O objectivo da determinação do teor de cloretos no gesso passa por confirmar se este é inferior a 100 ppm, que corresponde ao limite máximo definido. Assim, e tendo em conta a gama normal das amostras se situa nos 20.0 ppm, decidiu-se adoptar uma gama de trabalho entre 5.00 e 150 ppm.

Então, foram realizadas soluções padrão de 5.00 e 150 ppm e determinado o teor de cloretos sobre 10 ensaios de cada solução padrão, onde os resultados foram os seguintes:

Tabela 4.4 - Resultados do cálculo de teor de cloretos nas soluções padrão de 5.00 e 150 ppm.

▪ Padrão 5.00 ppm			▪ Padrão 150 ppm		
V_{branco}	5.16 mL		V_{branco}	5.00 mL	
Ensaio	Volume(mL)	C_{AgNO_3} (M)	Ensaio	Volume (mL)	C_{AgNO_3} (M)
1	5.12	3.70	1	3.39	149.10
2	5.10	5.56	2	3.38	150.02
3	5.11	4.63	3	3.41	147.24
4	5.10	5.56	4	3.39	149.10
5	5.06	9.26	5	3.37	150.95
6	5.10	5.56	6	3.39	149.10
7	5.12	3.70	7	3.39	149.10
8	5.11	4.63	8	3.35	152.80
9	5.03	12.04	9	3.39	149.10
10	5.10	5.56	10	3.40	148.17

O teor de cloretos foi estimado com base na equação (3.2) onde C_{AgNO_3} é a concentração de nitrato de prata aferida, V_{Br} o volume gasto na titulação do branco, V é o volume gasto na titulação da solução padrão, V_{total} é o volume de solução preparado, neste caso 1000 mL, e o V_{toma} , que corresponde ao volume da toma para a realização do ensaio, foi de 20.00 mL.

Seguidamente foi verificada a existência se outliers através do método de Grubbs, ou seja, pela equação (2.6) e com auxílio da Tabela A2.. Para tal testaram-se os valores mínimo e máximo dos volumes obtidos nos 10 ensaios para cada solução padrão, onde se obteve para o valor mínimo (ensaio 9 do padrão de 5.00 ppm) um G de 2.29, o que poderá representar um outlier uma vez que pela referida tabela para um intervalo de confiança de 95% e para 9 graus liberdade, vemos que o valor crítico é de 2.26.

Por forma a confirmar se o ensaio 9 é um outlier, realizou-se o teste t-student através da equação (2.7). Sendo o valor alvo 5.03 mL, e as estimativas obtidas 5.102 (0.018)mL, chegou-se a um valor de t de

4.04, e a um valor de prova apenas 0.004^3 , o que demonstra que existe apenas 1 chance em 250 para que este valor não seja considerado um outlier. Realizou-se novamente o teste de Grubbs para os valores mínimo e máximo de modo a averiguar a existência de mais outliers, onde nenhum valor de G foi superior aos respectivos valores

iii) Uma vez que não existe nenhum valor considerado outlier, realizou-se o teste de homogeneidade de variâncias através do teste de Fisher, equação (2.9), considerando que os desvios padrão dos volumes obtidos para as soluções padrão de 5.00 e 150 ppm são de 0.00189 e 0.0165, respectivamente. Assim, F teve um valor de 3.45, confirmando a homogeneidade de variâncias por o valor crítico de F para um intervalo de confiança de 99% é de 8.514.

iv) Precisão Intermédia

De modo a estimar a precisão intermédia, realizaram-se ensaios com uma solução padrão na ordem de grandeza das amostras, concretamente 20.0 ppm. Nesta abordagem pretendeu-se avaliar em simultâneo os factores *analista* e *dia*. Para tal, realizaram-se 10 ensaios com dois analistas em dias distintos. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados da realização de 10 ensaios sobre uma solução padrão de 20.0 ppm.

Analista 1			Analista 2		
$V_{\text{branco}}=$	5.10 mL		$V_{\text{branco}}=$	4.98 mL	
$C_{\text{AgNO}_3}=$	0.05183 M		$C_{\text{AgNO}_3}=$	0.04801 M	
Ensaio	Volume / mL	C_{AgNO_3} / M	Ensaio	Volume / mL	C_{AgNO_3} / M
1	4.89	19.29	1	4.76	18.72
2	4.90	18.37	2	4.72	22.12
3	4.82	25.72	3	4.76	18.72
4	4.85	22.97	4	4.72	22.12
5	4.91	17.45	5	4.74	20.41
6	4.85	22.97	6	4.72	22.12
7	4.86	22.05	7	4.75	19.57
8	4.91	17.45	8	4.72	22.12
9	4.88	20.21	9	4.74	20.42
10	4.86	22.05	10	4.72	22.12

³ Cálculo realizado através da ferramenta de cálculo do excel "tdist".

Através do teste de Grubs verificou-se não existir nenhum outlier, passando-se então à confrontação de estimativas, onde para tal se começou por calcular a homogeneidade de variâncias através do teste de Fisher, equação (2.9), para valores de desvio padrão para o analista 1 e o analista 2 de 2.74 e 1.46, respectivamente, onde se obteve um valor de F de 3.52. De acordo com o valor crítico tabelado 4.03 (nível de confiança de 95%), verifica-se existir homogeneidade de variâncias.

De seguida realizou-se o cálculo da dispersão recombinada através da equação (2.10), obtendo-se o valor de 4.8, que foi introduzido no cálculo concreto da confrontação de estimativas pela equação (2.11), bem como os valores das médias dos valores das concentrações obtidas pelo analista 1 e pelo analista 2, respectivamente, 20.85 e 20.84, onde se obteve um valor de TV de 0.0039, bastante inferior ao valor crítico para um intervalo de confiança de 95%. Tal significa que a hipótese nula é válida, ou seja, os resultados dos dois analistas são estatisticamente concordantes.

v) Estabilidade do método

A ANOVA foi utilizada como ferramenta estatística para verificar a estabilidade do método ao longo dos dias e em várias zonas da gama de trabalho. Então, como referido anteriormente, foram realizados ensaios em três zonas da gama de trabalho, concretamente 5.00, 75.0 e 150 ppm, cada uma analisada em 5 dias diferentes e por cada dia 5 ensaios. Onde os resultados são os representados seguidamente.

- 5.00 ppm:

Tabela 4.6 - Resultados do teor de cloretos sobre uma solução padrão de 5.00 ppm.

28-Abr	29-Abr	30-Abr	3-Mai	4-Mai
5.53	0.00	4.61	5.53	6.45
3.69	4.61	5.53	5.53	7.37
9.22	6.45	5.53	2.77	4.61
4.61	4.61	11.98	4.61	9.22
5.53	6.45	3.69	7.37	7.37

Utilizando a ferramenta do Excel para o cálculo da ANOVA, chegaram-se aos resultados representados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia sobre a estimativa do teor de cloretos da solução padrão de 5.00 ppm.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	Valor prova	F crítico
Entre Grupos	19.71	4	4.93	0.89	0.50	2.87
Dentro dos grupos	111.12	20	5.56			
Total	130.83	24				

Ao nível de concentração de 5.00 ppm, Tabela 4.7, verifica-se que o valor estimado para o efeito do factor dia (0.89) é inferior ao respectivo valor tabelado para a distribuição de Fisher unilateral ($\alpha=0.05$), 2.87, sugerindo que não existem diferenças significativas entre resultados obtidos entre diferentes dias. O respectivo valor de prova (0.50) permite confirmar que a decisão tomada no sentido de não haver diferenças significativas entre dias, tem uma sustentabilidade de 50%. Assim sendo, a estimativa da variabilidade interna (5.56) corresponderá à dispersão da repetibilidade ($S_r=2.4$).

- 75.0 ppm

Tabela 4.8 - Resultados do teor de cloretos sobre uma solução padrão de 75.0 ppm.

28-Abr	29-Abr	30-Abr	3-Mai	4-Mai
70.05	73.74	75.58	75.58	75.58
77.42	75.58	75.58	81.11	75.58
81.11	77.42	74.66	79.27	70.05
75.58	73.74	73.74	77.42	68.21
71.89	75.58	75.58	77.42	68.21

Utilizando a ferramenta do Excel para o cálculo da ANOVA, chegaram-se aos seguintes resultados:

Tabela 4.9 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia sobre a estimativa do teor de cloretos da solução padrão de 75.0 ppm.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	Valor prova	F crítico
Entre Grupos	110.78	4	27.69	3.37	0.029	2.87
Dentro dos grupos	164.47	20	8.22			
Total	275.25	24				

Ao nível de concentração de 75.0 ppm, Tabela 4.9, verifica-se que o valor estimado para o efeito do factor dia (3.37) é dúbio dado que é superior ao respectivo valor crítico da distribuição de Fisher unilateral 2.87 ($\alpha=0.05$) mas inferior ao valor ao nível de confiança de 99% 4.43 ($\alpha=0.01$). Neste caso, o respectivo valor de prova (0.029) confirma que há tendência para considerar que existe efeito significativo entre dias.

Assim sendo, a estimativa da variabilidade entre dias (27.69) pode ser decomposta na variabilidade relacionada com a repetibilidade ($S_r=2.4$) e a variabilidade interdiária ($S_d=2.1$), que são da mesma ordem de grandeza.

- 150 ppm

Tabela 4.10 - Resultados do teor de cloretos sobre uma solução padrão de 150 ppm.

28-Abr	29-Abr	30-Abr	3-Mai	4-Mai
149.32	148.39	138.26	150.24	149.32
151.16	150.24	151.16	151.16	153.00
151.16	148.39	153.00	148.39	147.47
150.24	152.08	151.16	150.24	149.32
117.98	148.39	149.32	149.32	151.16

Utilizando a ferramenta do Excel para o cálculo da ANOVA, chegaram-se aos resultados apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia sobre a estimativa do teor de cloretos da solução padrão de 150 ppm.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	Valor prova	F crítico
Entre Grupos	128.79	4	32.20	0.63	0.65	2.87
Dentro dos grupos	1019.78	20	51.00			
Total	1145.57	24				

Ao nível de concentração superior (150 ppm), Tabela 4.11, o efeito do factor dia (0.63) é muito inferior ao respectivo valor crítico da distribuição de Fisher unilateral 2.87 ($\alpha=0.05$) conduzindo a um elevado valor de prova (0.65), evidenciando, deste modo, que não existe efeito significativo entre dias.

Em resumo, verifica-se que na gama analítica testada (5.00 – 150 ppm) a variabilidade aleatória associada à repetibilidade tem tendência a aumentar com a concentração (erro aleatório proporcional) fazendo com que a variabilidade sistemática entre dias seja de alguma forma ocultada sobre esta amplitude de variação.

vi) Avaliação da exactidão

Uma vez que não existiam disponíveis MCR ou MRI, avaliou-se a exactidão do método através de ensaios de recuperação, calculando-se a taxa de recuperação através da expressão (2.14). Neste caso, tem-se uma amostra com um teor de 17.5 ppm de cloretos, onde foi adicionada uma solução de 50.0 ppm. Titulados os 5 ensaios sobre a mesma amostra, calcularam-se as concentrações de cloretos e as respectivas taxas de recuperação, representados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Cálculo de taxas de recuperação.

Ensaio	C_{AgNO₃}	%RE
1	68.03	101.06
2	64.65	94.30
3	67.94	100.89
4	67.97	100.93
5	68.03	101.06

Confirmou-se que o ensaio 2 é um outlier uma vez que para uma média de 100.986 (0.088) e um t de 75.85, resulta um valor de prova de 5×10^{-6} o que significa que este é claramente um outlier. Tendo sido demonstrado que o valor mais baixo constitui um outlier em relação à restante amostra, novas estimativas foram obtidas, 100.986 (0.088). Comparando esta estimativa com o valor de referência para o máximo de exactidão nos ensaios de recuperação (100.00%) obteve-se um valor de prova de 0.025, o que significa que este método tem um probabilidade razoável de ser exacto.

4.2.1.2 Determinação da Humidade no Gesso

A determinação da humidade do gesso é um método gravimétrico, ou seja, baseia-se na diferença de massas. Neste caso apenas se pretende eliminar a água em excesso que o processo industrial não conseguiu eliminar e não desidratar completamente o gesso, logo a desidratação é realizada apenas a 40 °C para não alterar as propriedades físico-químicas do gesso.

a) Precisão Intermédia

O estudo do método de determinação da humidade no gesso, dada as suas limitações de não existência de padrões ou MRC's, passou apenas pelo estudo da variação do método tendo em conta o analista e o dia de análise. Para tal cada analista realizou 12 ensaios sobre a mesma amostra e em dias diferentes, onde se obtiveram os resultados de humidade representados na Tabela 4.13 através da equação (3.6) e tendo em conta o método de determinação da humidade referido.

Tabela 4.13 - Resultados obtidos na caracterização do teor de humidade do gesso: efeito simultâneo analista e dia.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Analista 1	9.93	9.94	9.89	10.11	9.90	9.64	5.35	10.00	9.50	10.10	10.10	9.80
Analista 2	9.61	10.23	10.40	8.37	9.80	10.23	9.40	10.46	10.20	9.93	9.65	10.16

De seguida verificou-se a precisão intermédia através do cálculo da ANOVA, obtendo-se os resultados representados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia e analista sobre a estimativa do valor percentual de humidade no gesso.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	Valor prova	F crítico
Entre Grupos	13.14	11	1.19	1.35	0.31	2.72
Dentro dos grupos	10.65	12	0.89			
Total	23.79	23				

Da Tabela 4.14 verifica-se que não se detecta nenhum efeito combinado entre analistas e dias distintos na determinação do teor de humidade no gesso já que o valor estimado para os efeitos (1.35) é muito inferior ao respectivo valor crítico ao nível de confiança de 95% (2.72). Esta conclusão é ainda corroborada através do elevado valor de prova (0.31). Assim sendo, não é possível estimar a variabilidade intermédia devida a este efeito combinado.

Sabendo que a presença de outliers pode ser responsável pela inflação na variabilidade interna, este fenómeno pode, como consequência, afectar o poder discriminatório do efeito propagado ao longo dos

níveis de factor testados, inviabilizando a sua detecção. Assim sendo, foi realizada uma análise mais detalhada a cada série de valores obtidas or cada analista através do teste de Grubbs, equação (2.6).

A análise de outliers permitiu identificar um valor discrepante em cada série de dados: para o analista 1, o ensaio 7 é um outlier, pois este valor mínimo conduz à estimativa $G=3.15$ que é superior ao respectivo valor crítico previsto para o teste de Grubbs (2.41, ver Tabela A2.). quanto ao analista 2, o ensaio 4, pois o respectivo valor conduz a uma estimativa $G=2.59$ que é igualmente superior ao respectivo valor crítico previsto pelo teste de Grubbs (2.41, ver Tabela A2.).

Após a remoção destes dois resultados experimentais voltou a executar-se a ANOVA de factor único (combinado) com rélicas e os resultados encontram-se sistematizados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia e analista sobre a estimativa do valor percentual de humidade no gesso excluindo outliers.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	Valor prova	F crítico
Entre Grupos	0.729	11	0.66	0.714	0.706	2.943
Dentro dos grupos	0.929	10	0.093			
Total	1.658	21				

Ainda assim, da Tabela 4.15, verifica-se que não é detectado efeito combinado dos factores analista e dia (0.71). o elevado valor de prova (0.71) confirma que não existe efeito destes dois factores combinados.

No âmbito deste método seria ainda interessante observar a evolução temporal da desidratação do gesso para amostras com diferentes percentagens de humidade, de modo a ser possível determinar ao fim de quanto tempo a desidratação é completa.

4.2.1.3 Determinação da Amónia nas Cinzas

Como exlanado na sub-secção 3.2.1.3 irá, inicialmente, será discutido o estudo da curva de calibração e seguidamente o estudo com amostras.

i) Realização de 5 curvas de calibração

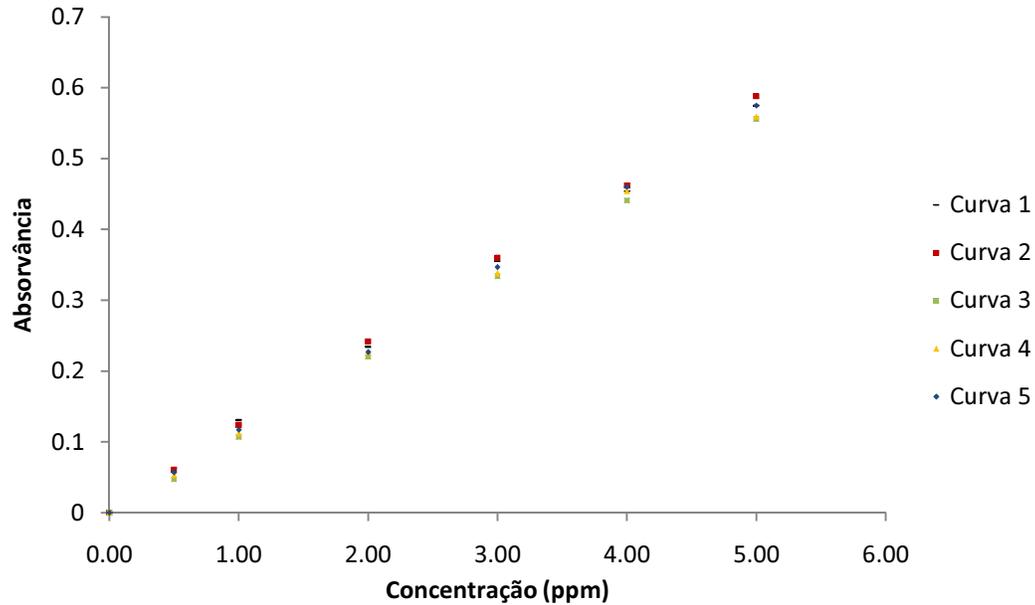


Figura 4.5 - Representação gráfica das cinco curvas de calibração da amónia.

A Figura 4.5 representa os valores obtidos instrumentalmente referentes à análise dos padrões preparados para a determinação da concentração de amónia nas cinzas, onde é bem visível a concordância dos resultados. Das cinco curvas realizadas é necessário escolher uma que passe a ser utilizada nas medições de rotina, pelo que foram realizados cálculos de coeficiente de correlação, declive e limite de quantificação para cada curva, como explanado seguidamente.

ii) Coeficiente de correlação, sensibilidade e limites de quantificação

Segue-se em anexo todos os dados e cálculos das 5 curvas de calibração da amónia (Anexo A.10), representando-se na Tabela 4.16 os resultados finais onde R é o coeficiente de correlação, m é o declive e LQ o limite de quantificação.

Tabela 4.16 - Estudo da curva de calibração da amónia.

Curva	R	m (ppm ⁻¹)	LQ (ppm)
1	0.99951	0.1134	0.64
2	0.99972	0.1165	0.49
3	0.99990	0.1119	0.29
4	0.99993	0.1127	0.25
5	0.99997	0.1150	0.16

Escolheu-se a curva 5 como a melhor curva dado possuir o melhor coeficiente de correlação por ser o mais próximo de 1, e por possuir o limite de quantificação mais baixo, sendo por tanto esta a curva onde se realizaram os estudos seguintes.

iii) Teste de Homogeneidade de Variâncias

O teste de homogeneidade de variâncias, foi realizado com base na ISO 8466-1, e para tal realizaram-se 10 ensaios para o primeiro e último padrão da curva de calibração, respectivamente, 0.50 e 5.00 mg/L, apresentando a Tabela 4.17 os resultados.

Tabela 4.17 – Resultados das absorvâncias dos 10 ensaios sobre o primeiro e último padrão da curva de calibração.

X_i	$Y_{i,1}$	$Y_{i,2}$	$Y_{i,3}$	$Y_{i,4}$	$Y_{i,5}$	$Y_{i,6}$	$Y_{i,7}$	$Y_{i,8}$	$Y_{i,9}$	$Y_{i,10}$
0.50	0.057	0.055	0.058	0.056	0.059	0.059	0.059	0.056	0.056	0.059
5.00	0.575	0.574	0.575	0.575	0.575	0.576	0.576	0.575	0.572	0.579

De modo a averiguar se existe uma diferença significativa entre as variâncias para cada padrão, calcularam-se as variâncias de acordo com as equações (2.15) e (2.16), obtendo-se uma variância de 2.46×10^{-6} para o padrão de 0.50 ppm e uma variância de 3.07×10^{-6} para o padrão de 5.00 ppm, de onde se realizou o teste de Fisher de acordo com a equação (2.9), e se obteve um valor de 1.23, que de acordo com o valor de F crítico de 5.35, significa que a hipótese nula é válida e portanto não há diferença significativa entre as variâncias, indicando que existe homogeneidade de variâncias, e portanto a gama de trabalho é adequada.

iv) Linearidade

Dos polinómios genéricos $\hat{Y}_1 = a_{10} + a_{11} \cdot x$ e $\hat{Y}_2 = a_{20} + a_{21} \cdot x + a_{22} \cdot x^2$ para rectas de calibração lineares e não-lineares, respectivamente, calcularam-se as estimativas paramétricas (ver Tabela 4.18 e Tabela 4.19) onde se verifica que o ajusto com o polinómio de primeiro grau apresenta uma ordenada na origem nula devendo ser preferível utilizar um modelo linear com apenas o declive como parâmetro ($p=1$). Do ajusto com polinómio de segundo grau resulta que as incertezas associadas ao termo constante (a_{20}) e ao termo de segundo grau (a_{22}) são demasiado elevadas sugerindo que estes parâmetros não têm significado estatístico, e, conseqüentemente, estes devem ser removidos do modelo ficando apenas como termo de primeiro grau.

Tabela 4.18 – Representação dos valores \hat{y}_1 e \hat{y}_2 de acordo com os polinómios genéricos.

X	Y	\hat{y}_1	\hat{y}_2	$(Y-\hat{y}_1)$	$(Y-\hat{y}_2)$
0.50	0.057	0.058	0.058	-0.0005	-0.0006
1.00	0.117	0.115	0.115	0.0020	0.0020
2.00	0.227	0.230	0.230	-0.0031	-0.0030
3.00	0.347	0.345	0.345	0.0019	0.0020
4.00	0.460	0.460	0.460	-0.0001	-0.0001
5.00	0.575	0.575	0.575	-0.0002	-0.0002

Tabela 4.19 - Estimativas paramétricas obtidas.

Parâmetros	Estimativa	Erro Padrão	RSE%
a_{10}	0.00	1.6×10^{-3}	2.9×10^4
a_{11}	1.2×10^{-1}	5.3×10^{-4}	5.0×10^{-1}
a_{20}	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-3}	1.8×10^3
a_{21}	1.1×10^{-1}	2.7×10^{-3}	2.4
a_{22}	3.0×10^{-5}	4.9×10^{-4}	1.5×10^3

De modo a verificar se a calibração deve ser linear ou não linear, é necessário avaliar se a diferença entre as variâncias (DS^2) e a variância da função não linear $S^2_{y_2}$ é significativamente diferente. Então calculam-se as variâncias através das equações (2.20) e (2.21), sendo que \hat{y}_1 e \hat{y}_2 são obtidos a partir das referidas equações da recta e admitem os valores representados na Tabela 4.18 e na Tabela 4.19. Assim as variâncias assumem os valores de 0.0021 e 0.0024 para S_{y_1} e S_{y_2} , respectivamente.

É agora possível calcular a diferença das variâncias (DS^2) pela equação (2.19), assumindo o valor de 3.01×10^{-8} , pelo que o teste TV representado pela equação (2.22), traduz-se num valor de 5.25×10^{-3} , que comparado com o valor crítico para um intervalo de confiança de 99%, 10.967, mostra que a hipótese nula é válida e portanto a melhor função será a função linear.

v) Controlo de Declives

O controlo de declives é realizado através de uma carta de controlo construída a partir dos ajustes das 5 curvas realizadas e objectiva controlar a aceitação de declive das futuras curvas realizadas para este método.

Então tendo em conta os ajustes das rectas e as linhas de controlo e aviso calculadas a partir das equações (2.27) a (2.30), foi construída a carta de controlo de médias, representada pela Figura 4.6 e com o valores representado na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Valores obtidos para as estimativas paramétricas da calibração em cinco dias distintos.

Parâmetro	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
a11	0.1134	0.1165	0.1119	0.1127	0.1150

Das estimativas obtidas, Tabela 4.20, resultou o valor global 0.1139 (0.0018) que, para os níveis de confiança de 95% e 99% prevê valores situados entre [0.1084-0.1194] e [0.1102-0.1176], respectivamente. Na Figura 4.6 apresenta-se a respectiva carta de controlo com os valores obtidos nos cinco dias distintos inseridos.

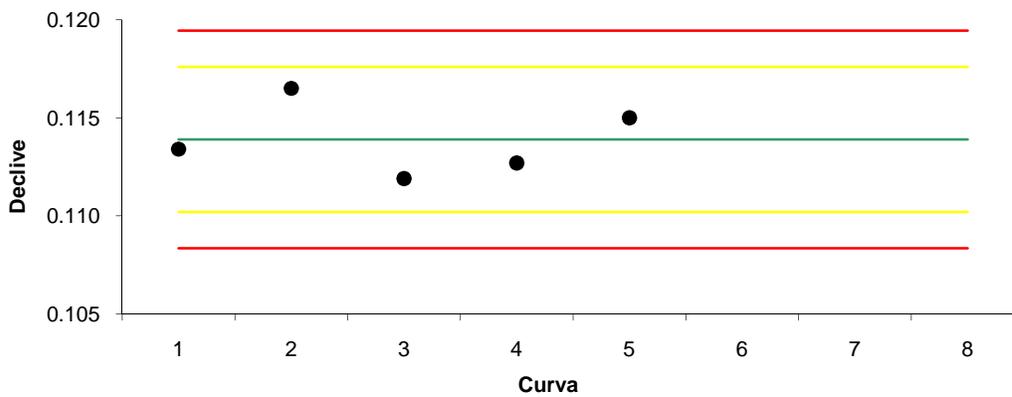


Figura 4.6 - Carta de controlo dos declives da curva de calibração da amónia.

A partir desta carta de controlo, pode-se assumir um critério de aceitação de curvas futuras a realizar no laboratório e para este método de ensaio, ou seja, o declive terá de estar dentro dos limites estabelecidos.

Determinou-se ainda através da modelação por OLS os erros associados aos declives tendo-se chegado aos resultados representados pela Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Resultados obtidos através do tratamento de dados por modelação por OLS.

$T^b_{0.05(5)}$ 2.57

a_1	$s(a_1)$	delta	low	high
0.113	0.00159	0.00408	0.109	0.117
0.116	0.00124	0.00320	0.113	0.120
0.112	0.00071	0.00183	0.110	0.114
0.113	0.00061	0.00157	0.111	0.114
0.115	0.00041	0.00104	0.114	0.116

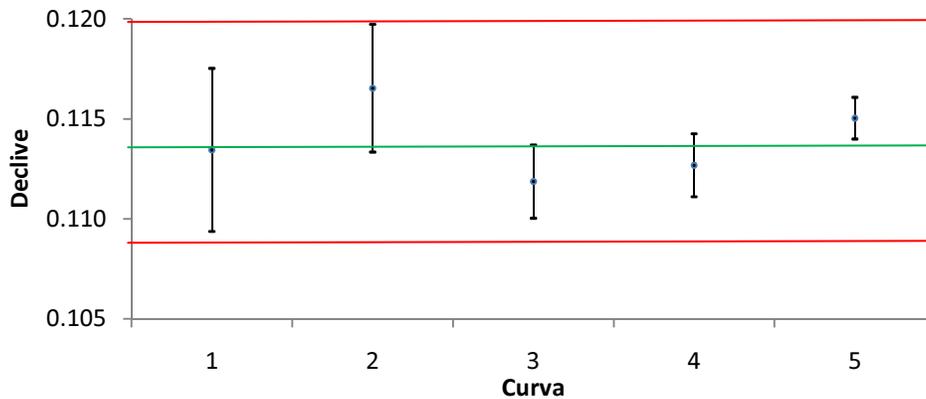


Figura 4.7 - Carta de controlo dos declives da curva de calibração da amónia.

Estudada e validada a curva de calibração, é necessário estudar o comportamento do método com amostras de cinza.

i) Estudo de amostras

Em ensaios realizados sobre duas porções distintas de cinza verificou-se que não existia concordância de valores quanto ao teor de amoníaco devido à sua heterogeneidade inerente. Deste modo, optou-se por analisar metade do conteúdo total da amostra colhida pela produção e enviada para análise. Deste modo foi possível obter análises concordantes e significativas.

Foram então realizados 12 ensaios sobre uma mesma amostra de cinza de modo a perceber se a estabilidade do método melhorava e se se obtiam resultados estatisticamente concordantes, sendo os resultados os seguintes:

Tabela 4.22 - Concentração de NH_3 e devios dos valores de concentração de NH_3 em relação à mediana numa amostra de cinza.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[NH_3]	714.43	726.63	715.90	778.85	618.30	793.00	794.46	852.54	805.20	860.83	825.21	813.01
mediana-Xi	79.30	67.10	77.84	14.88	175.44	0.73	0.73	58.80	11.47	67.10	31.48	19.28

Realizou-se o teste de Grubbs para avaliar a existência e outliers, de onde resultou a não existência destes. Contudo, dada a dispersão entre os resultados obtidos, procurou-se avaliar a concordância entre resultados através da dispersão destes em relação à mediana. Para tal calculou-se a mediana (793.73), e a diferença de cada valor em relação à mediana por forma a identificar quais os valores mais distantes (ver Tabela 4.22).

Verifica-se que os 5 valores mais próximos do valor da mediana, são os ensaios 4, 6, 7, 9 e 12. Assim, consideraram-se esses 5 valores e avaliaram-se, dos valores que restaram, se os mais próximos da mediana pertenciam a este conjunto de valores ou se são outliers. Então, considerando os 5 valores referidos mais próximos da mediana, estes traduzem uma estimativa média 797 (13), o que de acordo com o teste *t-student* origina um valor de prova de 9.5% indicando que o valor deste ensaio não é um outlier. O seguinte valor mais próximo da mediana é o ensaio 8, que realizados os mesmos testes, resulta num valor de prova de apenas 2.6% o que indica ser um outlier e portanto os restantes ensaios também. Apenas com 6 valores, dos 10 ensaios realizados, aceites não se pode considerar que este seja um método estável. Contudo, através da análise da representação gráfica dos 10 ensaios, ver Figura 4.8, verifica-se um aumento tendencioso na concentração de NH_3 ao longo dos ensaios, ou seja, ao longo do tempo. Tal poderá dever-se ao facto de após 10 minutos de espera após a adição do reagente de Nessler, ainda não ter ocorrido o desenvolvimento total da cor de acordo com a equação (3.7), influenciando os resultados temporalmente.

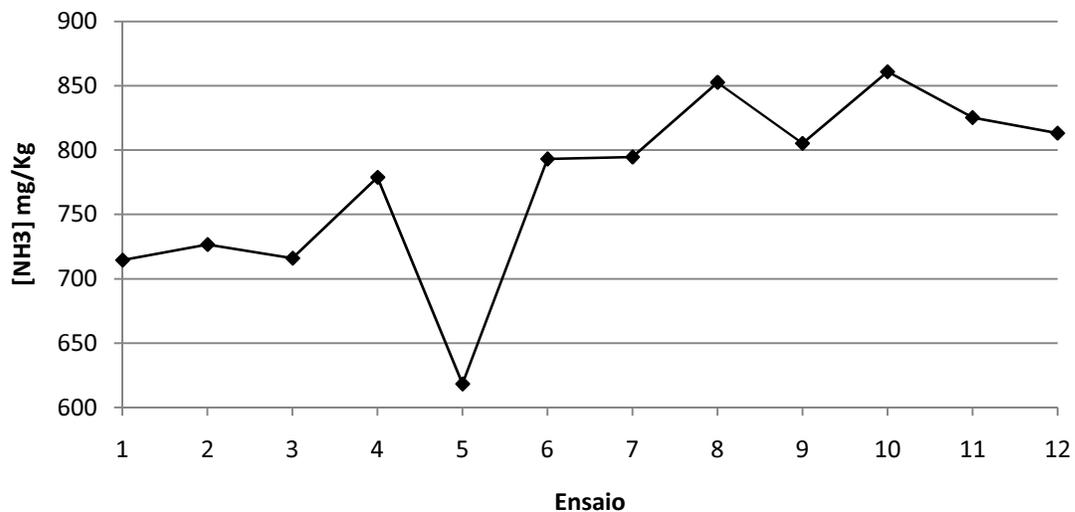


Figura 4.8 - Representação gráfica dos 12 ensaios de determinação da concentração de amónia na cinza.

Este fenómeno da evolução do valor da absorvância da mistura em função do tempo leva-nos a supor que, numa situação futura, é necessário averiguar as causas desta variação bem como otimizar o instante e outras condições para garantir a adequada quantificação.

5 CONCLUSÕES

Apresentados e discutidos os resultados referentes ao presente projecto, importa agora realizar as considerações finais e conclusivas que os mesmos resultados demonstraram, realçando ainda propostas de estudos futuros no sentido de continuar a desenvolver as presentes temáticas.

Relativamente ao Sistema de Gestão Ambiental em que parte do projecto foi desenvolvido, verificou-se a necessidade de a empresa passar a ter um cuidado acrescido relativamente ao seu nível de perigosidade, uma vez que de acordo com o Decreto-Lei 254/2007, de 12 de Julho de 2007, este se encontra muito próximo do limite definido para o nível superior de perigosidade.

Ainda que o factor tempo não tenha permitido comprovar a eficácia das alterações realizadas relativamente ao controlo de agentes perigosos para a saúde, uma vez que os efeitos apenas podem ser comprovados com o decorrer das actividades que integram a empresa, foram documentadas melhorias no Sistema de Gestão do Ambiente, não só ao nível de alteração dos procedimentos relativos ao CAPS, mas também na ministração de formação a todos os trabalhadores da Pegop, contribuindo para o desenvolvimento da empresa.

Através da análise dos valores de emissões diárias em NO_x , SO_2 e partículas, realizada ao longo de vinte e um meses consecutivos foi possível concluir e comprovar facilmente a eficácia introduzida pelas instalações de destitificação e dessulfurização dadas as alterações bem visíveis dos valores das referidas emissões a partir de Outubro de 2008, concluindo ser este um projecto com um sucesso notável que permitiu cumprir requisitos de emissões de gases poluentes que apenas estão previstos para 2016.

Na segunda parte do presente projecto caracterizaram-se alguns métodos de ensaio, dos quais foi possível retirar algumas conclusões e permitir ainda a descoberta de novos caminhos de estudo a desenvolver no futuro.

Relativamente ao método de ensaio de determinação do teor de cloretos por titulação, verificou-se que a gama de trabalho escolhida (5.00 a 150 ppm) é adequada pois através do teste de homogeneidade de variâncias verificou-se que as variâncias dos limites da gama de trabalho não são significativamente diferentes. Quanto à precisão do método, não foi possível verificar o efeito combinado analista-dia pelo que o método aparenta ser suficientemente robusto em relação a estes dois factores testados. Através de ensaios de recuperação foi ainda possível verificar que o método é bastante estável permitindo-nos ainda concluir que este possui uma boa exactidão.

No desenvolvimento da caracterização deste método para posterior aplicação de controlo de qualidade sobre o mesmo, deverá ser criado um MRI uma vez que as amostras apresentam boa estabilidade relativamente à evolução temporal e sendo este tipo de controlo indispensável do método, de modo a não deixar margem para dúvidas quanto à exactidão do método aquando da análise rotineira do teor de cloretos em amostras de gesso.

Relativamente ao estudo da determinação da humidade no gesso, foi verificada uma precisão intermédia de 0.281 o que pouco nos diz sobre o método para além de uma boa concordância de resultados na análise de amostras. Seria então importante, no futuro, estimar a exactidão através da aquisição de um MRC adequado a este ensaio, bem como realizar um estudo de perda de massa ao longo do tempo, de modo a poder caracterizar de forma mais completa o método de ensaio.

O método espectrofotométrico para a determinação do teor de amónia nas cinzas, apesar de muitos estudos terem sido realizados, deverá ser ainda desenvolvido quanto à análise de amostras, dado o carácter heterogéneo bastante acentuado das cinzas. Assim, foi comprovado pela curva de calibração, um óptimo coeficiente de correlação, uma gama de trabalho estatisticamente adequada e apropriada à exigência dos resultados, um baixo coeficiente de variação e foi ainda definido um critério de aceitação de futuras curvas de calibração através de uma carta de controlo de declives. Contudo na análise de amostras, uma vez que não era verificada repetibilidade nos duplicados, procedeu-se à alteração do método. Da avaliação dos resultados obtidos, não foi verificada a concordância estatística entre os mesmos, o que poderá dever-se a uma possível evolução temporal da cor da solução a analisar no espectrofotómetro consequente da reacção da amónia com o reagente de nessler.

Pelo que futuramente é necessário averiguar as causas do desenvolvimento da cor de modo a ser determinado o tempo que demora à estabilização da cor em função da concentração de amónia existente na solução desta de modo a permitir a determinação do momento exacto para proceder a uma correcta análise.

Importa também referir o sucesso do cumprimento de todos os objectivos específicos propostos no início deste trabalho, resultado da motivação, empenho e dedicação a este projecto, que permitiram como referido nos objectivos gerais adquirir um nível de conhecimento e desenvolvimento pessoal imperativo e indispensável no desenvolvimento de actividades futuras no mercado de trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1] DL 178/2003 de 5 de Agosto (<http://www.iapmei.pt/iapmei-leg-03.php?lei=1970>).
- [2] NP EN ISO 14001 – Sistemas de Gestão Ambiental (<http://loja.ipq.pt/index.asp?a=p>).
- [3] NP EN ISO/IEC 17025:2005 - Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração (<http://www.ipq.pt/custompage.aspx?modid=0&pagid=1250&TPA=C&ncert=89363>).
- [4] NP EN ISO 9001 – Sistemas de Gestão da Qualidade – Requisitos (<http://www.ipq.pt/custompage.aspx?modid=0&pagid=1250&TPA=C&ncert=102435>).
- [5] Domingues, I. (2003). *Gestão da Qualidade nas Organizações Industriais*. Oeiras: Celta Editora.
- [6] Mendes, M. F. (2007). *O impacto dos sistemas QAS nas PME portuguesas*.
- [7] Miranda, R. M. (2002). *Aplicações da Qualidade na Indústria*. Lisboa: Universidade Aberta.
- [8] OHSAS 18000 – Health and Safety (<http://www.standardsdirect.org/ohsas.htm>).
- [9] NP EN 450 – Cinzas Volantes para Betão (<http://www.ipq.pt/custompage.aspx?modid=0&pagid=1250&TPA=C&ncert=98955>).
- [10] Almeida, J., & Pires, Â. (Abr/Jun de 2006). Acreditação: Vantagens e dificuldades da implementação de um Sistema da Qualidade num laboratório de ensaio e/ou calibração. *Boletim SPQ*, pp. 34-39.
- [11] Miller, J. C., & Miller, J. N. (1993). *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood.
- [12] Miller, J. N., & Miller, J. C. (2000). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Harlow: Ellis Horwood.
- [13] Swartz, M. E., & Krull, I. S. (1997). *Analytical Method Development and Validation*. New York: Marcel Dekker.
- [14] Taylor, J. K. (1987). *Quality Assurance of Chemical Measurements*. New York: CRC Press.
- [15] Guia Relacre 13 Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química (Fevereiro 00) (<http://relacre.formare.pt/portal/ComunicaçãoRELACRE/Publicações.aspx>).
- [16] ISO 8466 – 1 Water Quality – Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of performance characteristics, Part 1: Statistical Evaluation of the linear calibration function (http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=15664).
- [17] ISO 8466 – 2 Water Quality – Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of performance characteristics, Part 2: Calibration Strategy for non-linear second-order calibration functions (http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=34816).
- [18] Lima, A., Lima, J., Silva, J., Alencar, J., Soares-Sobrinho, J., Lima, L., et al. (2006). Aplicação do controle estatístico de processo na indústria farmacêutica. *Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences*, 177-187.

ANEXOS

A.1 – Exemplos de aplicação de fórmulas de controlo estatístico (sub-secção 2.3)

Exemplo 1: Supondo o seguinte conjunto de valores de volumes gastos numa titulação por 4 analistas diferentes:

Tabela A1.1 - Volumes gastos nas titulações dos diferentes analistas.

A	4.67	4.69	4.67	4.65	4.70
B	4.70	4.65	4.66	4.69	4.69
C	4.59	4.63	4.65	4.64	4.60
D	4.63	4.60	4.61	4.67	4.62

Podemos calcular a média e o desvio padrão para cada analista:

Tabela A1.2 - Médias e desvio padrão para cada analista.

	\bar{x}	$\sum(x_i - \bar{x})^2$	s
A	$\bar{x} = (4.67 + 4.69 + 4.67 + 4.65 + 4.7)/5 = 4.68$	$= (4.67-4.68)^2 + \dots + (4.70-4.68)^2 = 0.0015$	$s = \sqrt{0.00152/4} = 0.0195$
B	$\bar{x} = 4.68$	$= 0.0019$	$s = 0.0217$
C	$\bar{x} = 4.62$	$= 0.0027$	$s = 0.0259$
D	$\bar{x} = 4.63$	$= 0.0029$	$s = 0.0270$

Exemplo 2: Supondo que se realizaram 10 ensaios sobre um padrão de amónia de 50 ppm, para determinação de amónia por espectrofotometria UV/Vis, onde se obteve os seguintes valores:

Tabela A1.3 - Concentração de amónia para cada ensaio.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Amónia (ppm)	50.02	50.05	49.98	49.95	49.99	50.00	50.05	50.02	50.02	50.03

Pretende-se saber se os valores obtidos são significativamente diferentes do valor exacto (50.0 ppm) para um intervalo de confiança de 95%.

$$\left. \begin{array}{l} \bar{x} = 50.01 \\ \mu = 50.00 \\ n = 10 \\ s = 0.0314 \end{array} \right\} TV = (50.01 - 50.00) \times \sqrt{(10/0.0314)} = \mathbf{0.196}$$

Comparando t com o valor crítico, 2.26, reparamos que este não excede o valor crítico e portanto aceita-se a hipótese nula, logo não se demonstrou uma diferença significativa entre o valor médio obtido e o valor exacto.

Exemplo 3: Considere-se dois métodos de determinação de pureza no gesso, em que se realizaram 10 ensaios para casa método e se obtiveram as seguintes médias e desvios padrão:

Tabela A1.4 - Médias e desvio padrão para cada método.

	\bar{x}	s
Método 1	96.8	0.15
Método 2	97.0	0.23

Como referido anteriormente, pretende-se saber se a diferença entre os dois métodos é significativamente diferente de zero. Fazendo os cálculos, vemos que:

$$s^2 = 0.038$$

$$s = 0.194$$

$$TV = 2.303$$

Consultando a Tabela A2.1, vemos que para um intervalo de confiança de 95% a hipótese nula é válida, o que significa que não existe diferença significativa entre os dois métodos.

Exemplo 4: Supondo que dois analistas realizam 11 ensaios sobre a mesma amostra e se pretende saber se o desvio padrão dos resultados do analista 1 ($s = 0.66$) é significativamente diferente do analista 2 ($s = 0.47$).

Para tal, vamos fazer um teste-F bilateral uma vez que não se pretende saber se um é mais preciso ou não que o outro (desvio padrão significativamente menor que o outro), mas sim, se os resultados dos dois analistas são concordantes. Então, a hipótese nula diz-nos que os desvios padrão dos resultados dos dois analistas, não são significativamente diferentes um do outro.

Então, tendo em conta os desvios padrão e que $F \geq 1$, temos da equação 2.9 que:

$$F = \frac{0.469^2}{0.657^2} = 1.962 \tag{7.1}$$

Consultando a tabela, vemos que para um intervalo de confiança de 95% e para 10 graus liberdade para cada desvio padrão, o valor crítico de F é de 3.717, o que significa que o valor do teste-F é menor que o valor crítico, logo os dois analistas apresentam resultados estatisticamente concordantes.

Exemplo 5: Supondo que se pretende implementar um método analítico novo (método 1, $s = 0.29$) que se espera ser mais preciso que um outro actualmente implementado (método 2, $s = 0.61$).

Para tal, realizaram-se 10 ensaios sobre uma amostra e para cada método. Estamos agora numa situação de teste unilateral, uma vez que se espera que o método que se pretende implementar tenha uma precisão maior e portanto um desvio padrão significativamente menor que o do método já implementado.

A hipótese nula diz-nos que o desvio padrão do novo método não é significativamente menor que o desvio padrão do método já implementado. Calculando o F, vemos que este tem um valor de 4.503 e consultando a tabela vemos que para um intervalo de confiança de 95% e para 9 graus liberdade para cada método, o F crítico tem um valor de 3.179, logo o valor do teste F é superior ao valor crítico e portanto a hipótese nula não é válida. Concluimos que o desvio padrão do novo método é significativamente menor que o desvio padrão do método já implementado e portanto mais preciso.

A.2 – Tabelas Estatísticas

Tabela A2.1 - Valores críticos referentes à distribuição t-student bilateral.

Graus Liberdade	90%	95%	98%	99%
2	2.92	4.3	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.75	2.13	2.60	2.95
16	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.73	2.09	2.54	2.86
20	1.72	2.09	2.53	2.85

Tabela A2.2 - Valores críticos da distribuição de Fisher-Snedcor unilateral ($\alpha=0.05$).

v_1/v_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	9.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.946	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.644
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.414	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

Tabela A2.3 - Valores críticos da distribuição de Fisher-Snedcor unilateral ($\alpha=0.01$).

v_1/v_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.678	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

Tabela A2.4 - Valores críticos para o teste de Grubbs ($\alpha=0.05$).

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11
G	1.15	1.48	1.71	1.89	2.02	2.13	2.21	2.29	2.34
n	12	13	14	15	16	17	18	19	20
G	2.41	2.46	2.51	2.55	2.54	2.62	2.65	2.68	2.71
n	21	22	23	24	25	30	35	40	50
G	2.73	2.76	2.78	2.80	2.82	2.91	2.98	3.04	3.13
n	60	70	80	90	100	110	120	130	140
G	3.20	3.26	3.31	3.35	3.38	3.42	3.44	3.47	3.49

A.3 – Cálculos do enquadramento SEVESO

Após a selecção das substâncias consideradas perigosas pelo decreto-lei 254/2007 representadas pela Tabela 3.1 e de determinada a massa total máxima de cada substância perigosa em toneladas, q , presente na instalação, é feita a divisão deste valor pelo limite definido para cada categoria de substâncias, como indicado na Tabela A3.1, onde $Q_{\text{Coluna 2}}$ representa o limite máximo para instalações não abrangidas pelo referido decreto-lei e $Q_{\text{Coluna 3}}$ representa o limite máximo para instalações de nível inferior de perigosidade.

Tabela A3.1 – Quantidades de limiar (em toneladas) para cada categoria e diferentes níveis de perigosidade.

Categoria	Perigo	$Q_{\text{Coluna 2}}$	$Q_{\text{Coluna 3}}$
1	Muito tóxicas	5	20
2	Tóxicas	50	200
3	Comburentes	50	200
4	Explosivas	50	200
5	Explosivas: R2 ou R3	10	50
6	Inflamáveis	5 000	50 000
7. a	Facilmente inflamáveis	50	200
7. b	Líquidos facilmente inflamáveis	5 000	50 000
8	Extremamente inflamáveis	10	50
9 i	R 50	100	200
9 ii	R51/53	200	500
10 i	R 14	100	500
10 ii	R 29	50	200

De seguida faz-se o somatório da divisão de q por $Q_{\text{coluna 2}}$ de todas as substâncias e o somatório da divisão de q por $Q_{\text{coluna 3}}$ de todas as substâncias para grupos diferentes de categorias, concretamente para o grupo das categorias 1 e 2, para o grupo das categorias 3 a 8 e para o grupo das categorias 9i e 9ii, como indicado na Tabela A3.2.

Tabela A3.2 - Cálculos de determinação do nível de perigosidade do estabelecimento.

Substância	q / ton	Categorias 1 e 2		Categorias 3 a 8		Categorias 9i e 9ii	
		q/Q _{coluna2}	q/Q _{coluna3}	q/Q _{coluna2}	q/Q _{coluna3}	q/Q _{coluna2}	q/Q _{coluna3}
xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
	Somatório	yy	yy	yy	yy	yy	yy

No caso de nenhum dos somatários ser superior a 1 o estabelecimento não se encontra abrangido pelo referido decreto-lei; no caso de algum dos somatários de $q/Q_{coluna2}$ ser superior a 1 mas nenhum dos somatário de $q/Q_{coluna3}$ for superior a 1 então o estabelecimento encontra-se no nível inferior de perigosidade; e no caso de algum dos somatários de $q/Q_{coluna3}$ ser superior a 1 então o estabelecimento considera-se estar no nível superior de perigosidade.

A.4 – Procedimento relativo ao Sistema de Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde:

1 OBJECTIVOS/ ÂMBITO

O objectivo deste procedimento é definir as regras para a implementação de um sistema que permita manter e actualizar um inventário das diferentes substâncias utilizadas na Central com as respectivas indicações de segurança para o seu manuseamento.

O seu âmbito são diferentes produtos ou substâncias com potenciais riscos para a saúde humana tais como:

- produtos químicos “industriais” (ácido clorídrico, hipoclorito, hidrazina, amónia, fuel, óleos, etc.).
- produtos de limpeza e desinfecção
- produtos de decapagem e pinturas (diluentes, solventes, tintas e vernizes) outros (gases, pesticidas, massas, colas, etc.)

2 DESCRIÇÃO / RESPONSABILIDADES

2.1 Responsabilidades

O Chefe da Química é responsável por criar e manter uma base de dados actualizada de acordo com o ponto 2.2.1.1 e disponibilizar a informação na Rede.

Os Chefes de Departamento são responsáveis por assegurar que as entidades com responsabilidade na aprovação de pedidos de abastecimento (PAC's), que envolvam as substâncias atrás referidas, dão indicações aos Aprovisionamentos para solicitar a respectiva ficha de segurança, conforme indicado no ponto 2.2.1.2.

O Departamento de Aprovisionamentos é responsável por, sempre que tal seja solicitado pelo emissor do PAC ou conste da especificação técnica do produto a comprar, providenciar junto do fabricante/fornecedor o envio de fichas de segurança do produto actualizadas e, uma vez estas recebidas, enviá-las para o Chefe da Química para que se actualize a base de dados.

O Chefe do Departamento de Desenvolvimento e Ensaios é responsável por assegurar o cumprimento do estabelecido no ponto 2.2.2.

Todos os trabalhadores incluindo os trabalhadores de todos os Contratistas a desenvolver actividade (permanente ou não) na Central, ao utilizarem determinado produto ou substância, são responsáveis por cumprir com as respectivas indicações e precauções de segurança, devendo comunicar ao seu Superior Hierárquico e/ou ao Chefe da Química qualquer dúvida relacionada com a informação disponibilizada.

3 PROCEDIMENTO

3.1.1 Inventário de Produtos ou Substancias

3.1.1.1 Cada um dos produtos referidos no ponto 1 é colocado numa base de dados (CAPS) contendo, pelo menos, a seguinte informação:

- Nome da substância e código de armazém caso exista
- Localização
- Stock máximo
- Principal utilização/utilizador
- Ficha de segurança do fabricante (caso não exista ficha do fabricante deverão ser indicados os cuidados mínimos de segurança)
- Deverá ainda conter, caso existam, a referência a outros documentos que possam conter informação relevante relacionada com o produto (procedimentos, avaliações de risco, etc.) e/ou restrições ao seu uso.

3.1.2 Sempre que um novo produto é adquirido, ou se procede à reposição de stock de um produto já existente, deverá ser verificado se existe ficha de segurança na base de dados, e caso não exista deverá ser solicitada ao fornecedor.

3.1.2 Avaliações de risco

O Plano Anual de avaliações de risco, conforme definido na instrução funcional HS FI 007- Avaliação do Risco – Descrição da Organização do Processo de Identificação dos Perigos e Avaliação e Controlo dos Riscos, deverá incluir as actividades que envolvam o manuseamento de produtos e substâncias.

3.1.3 Disponibilização da Informação

3.1.3.1 A base de dados é disponibilizada na Rede para informação de todos os trabalhadores Pegop e de todos os trabalhadores de Contratistas a desenvolver actividade (permanente ou não) na Central do Pego.

3.1.3.2 Após aceder à base de dados, <http://websiteserver/produtos>, seleccionar “Produtos de utilização geral” e pesquisar pelo nome do produto, aparecendo então associado à designação do produto a informação de segurança disponível (ficha de segurança e, quando aplicável, outros documentos associados como procedimentos, avaliações de risco, etc.).

3.1.3.3 Caso ainda não exista ficha de segurança aparecerá disponível a indicação com as precauções de segurança associadas aos símbolos de perigosidade constantes nos rótulos das embalagens.

A.5 – Novo Procedimento relativo ao Sistema de Controlo de agentes Perigosos para a Saúde

1 OBJECTIVOS / ÂMBITO

O objectivo deste procedimento consiste em definir as regras para a implementação de um sistema que permita manter e actualizar um inventário das diferentes substâncias utilizadas na Central, com as respectivas indicações de segurança para o seu manuseamento e armazenagem, conforme o disposto do Decreto-Lei 254/2007, que estabelece o regime de prevenção de acidentes graves que envolvam substâncias perigosas e de limitação das suas consequências para o homem e o ambiente.

O seu âmbito inclui os diferentes produtos ou substâncias com potenciais riscos para a saúde humana e para o ambiente tais como:

- Produtos químicos “industriais” (ácido clorídrico, hipoclorito, hidrazina, amónia, fuel, óleos, etc.);
- Produtos de limpeza e desinfeção;
- Produtos de decapagem e pinturas (diluente, solventes, tintas e vernizes);
- Outros (gases, pesticidas, massas, colas, etc.).

2 DESCRIÇÃO / RESPONSABILIDADES

2.1 Responsabilidades

Os Chefes de Departamento são responsáveis por assegurar que as entidades com responsabilidade na aprovação de pedidos de abastecimento (PAC's), que envolvam as substâncias atrás referidas, dão indicações aos Aprovisionamentos para solicitar a respectiva Ficha de Dados de Segurança, conforme indicado no ponto 2.2.4.2. É também da responsabilidade dos Chefes de Departamento assegurar que as entidades que aprovam o PAC têm em consideração o uso de produtos com o mais baixo impacto de saúde e ambiente segundo o ponto 2.2.1. O cumprimento do ponto 2.2.2.2 é ainda das responsabilidades dos Chefes de Departamento, bem como o disposto do ponto 2.2.6.

O Departamento de Aprovisionamentos é responsável por, sempre que tal seja solicitado pelo emissor do PAC ou conste da especificação técnica do produto a comprar, providenciar junto do fabricante/fornecedor o envio da Ficha de Dados de Segurança actualizada do produto e, uma vez esta recebida, enviá-la para o Engenheiro de Ambiente e Auditoria juntamente com a respectiva quantidade

pretendida, de modo a obter confirmação da possibilidade de compra de acordo com o nível de perigosidade da instalação.

Os Gestores de Contrato são responsáveis por obter via contratista toda a informação sobre substâncias que pretendem usar e/ou adquirir, bem como as respectivas Fichas de Dados de Segurança, e, uma vez esta recebida, enviá-la para o Engenheiro de Ambiente e Auditoria juntamente com a respectiva quantidade pretendida, de modo a obter confirmação da possibilidade de compra de acordo com o nível de perigosidade. É ainda da sua responsabilidade o cumprimento do disposto no ponto 2.2.6.

O Chefe da Química é responsável por criar e manter uma base de dados actualizada de acordo com o ponto 2.2.4.1 e disponibilizar a informação na Rede.

É da responsabilidade, do Engenheiro de Ambiente e Auditoria, avaliar as implicações ambientais e a alteração do nível de perigosidade da instalação, com a aquisição de um produto pedido, de modo a autorizar a sua compra.

O Engenheiro de Ambiente e Auditoria e o Núcleo de Segurança e Saúde têm a responsabilidade de assegurar o disposto no ponto 2.2.3.

O Chefe do Departamento de Desenvolvimento e Ensaios é responsável por assegurar o cumprimento do estabelecido do ponto 2.2.2.1.

Todos os trabalhadores incluindo os trabalhadores de todos os Contratistas a desenvolver actividade (permanente ou não) na Central, ao utilizarem determinado produto ou substância, são responsáveis por consultar e cumprir com as respectivas indicações e precauções de segurança (Avaliação de Risco, Ficha de Dados de Segurança e Ficha de Resumo de Segurança) relacionadas com a actividade a realizar, bem como comunicar ao seu Superior Hierárquico e/ou ao Chefe da Química qualquer dúvida relacionada com a informação disponibilizada.

2.2 PROCEDIMENTO

2.2.1 Impacto de Saúde e Ambiental

Dever-se-á, na análise das propostas, e após recepção da informação de segurança e ambiental requerida aos fornecedores, seleccionar os produtos cuja utilização tenha um mais baixo impacto de saúde e ambiental, evitando optar, sempre que possível, por produtos com as seguintes frases de risco:

Frases de Risco	Classificação
R26, R27, R28 (Separadas ou combinadas)	Muito tóxico
R23, R24, R25 (separadas ou combinadas)	Tóxico
R9, R8, R7	Comburentes
R2 ou R3	Explosivo
R10	Inflamáveis
R17	Facilmente inflamáveis
R11	Líquidos facilmente inflamáveis
R12	Extremamente inflamáveis
R50 ou R50/53	Muito tóxico para os organismos aquáticos
R51/53	Tóxico para os organismos Aquáticos
R14 ou R14/15	Reage violentamente em contacto com a água
R29	Em contacto com a água liberta gases tóxicos

2.2.2 Avaliações de Risco

2.2.2.1 Sempre que uma actividade com produtos químicos tenha associados riscos de segurança de acordo com a perigosidade do produto e o risco associado ao seu manuseamento e armazenagem, deverão ser realizadas Avaliações de Risco de acordo com o procedimento HS PR 002 e o impresso HS IMP 004 deverá ser fixado no local decorrente da acção de risco.

2.2.2.2 O Plano Anual de avaliações de risco, conforme definido na instrução funcional HS FI 007- Avaliação do Risco – Descrição da Organização do Processo de Identificação dos Perigos e Avaliação e Controlo dos Riscos, deverá incluir as actividades que envolvam o manuseamento de produtos e substâncias e a sua armazenagem.

2.2.3 Ficha de Resumo de Segurança

2.2.3.1 Caso o manuseamento e/ou armazenagem de um produto possa dar origem a riscos de segurança, deverá ser criada uma Ficha de Resumo de Segurança de acordo com o Anexo I que, será fixada no local de manuseamento e/ou armazenagem de uma forma legível.

2.2.3.2 O preenchimento da Ficha de Resumo de Segurança segue as linhas de orientação abaixo descritas para cada ponto:

1. Indicar o nome do produto de forma a ser facilmente identificado; Identificar o local onde o produto se encontra, bem como o respectivo KKS.

2. Escrever o número e respectiva descrição das frases de risco associadas ao produto.
3. Escrever o número e respectiva descrição das frases de segurança associadas ao produto.
4. Colocar as imagens dos símbolos de segurança bem como o seu significado.
5. Descrever as medidas a tomar em caso de acidente para cada caso indicado.
6. Assinalar os agentes de extinção que se podem usar em caso de incêndio.
7. Especificar o(s) equipamento(s) de protecção individual a utilizar para cada caso indicado.
8. Indicar o limite de exposição ao produto.
9. Referir cuidados a ter na armazenagem.
10. Descrever, de acordo com os procedimentos de segurança internos, o que fazer em caso de derrame do produto.
11. Indicar o método de eliminação do produto e/ou embalagem.

2.2.3.3 Este documento deve ser actualizado sempre que se justifique, ou seja, sempre que existir alguma alteração do seu conteúdo.

2.2.4 Controlo de Agentes Perigosos para a Saúde

2.2.4.1 Cada um dos produtos referidos no ponto 1 é colocado numa base de dados (CAPS) contendo, pelo menos, a seguinte informação:

- Nome da substância e código de armazém caso exista;
- Localização;
- Stock máximo;
- Principal utilização/utilizador.

2.2.4.2 Sempre que um novo produto é adquirido, ou se procede à reposição de stock de um produto já existente, deverá ser solicitada a Ficha de Dados de Segurança ao fornecedor. Esta deverá ser enviada ao Chefe da Química de modo a disponibilizá-la em caso de não existir ou de a actualizar se necessário, informando o NSS em caso de actualização.

2.2.5 Disponibilização da Informação

2.2.5.1 A base de dados deve ser disponibilizada na Rede para informação de todos os trabalhadores Pegop e de Contratistas a desenvolver actividade (permanente ou não) na Central do Pego.

2.2.5.2 Após aceder à Intranet, seleccionar “Outras Aplicações”, seguidamente “CAPS” e finalmente “Produtos de utilização geral”. Pesquisar pelo nome do produto, aparecendo então associado à designação do produto a informação de segurança disponível (Ficha de Dados de Segurança e, quando aplicável, outros documentos associados como procedimentos, avaliações de risco, etc.).

2.2.5.3 Caso ainda não exista Ficha de Dados de Segurança aparecerá disponível a indicação com as precauções de segurança associadas aos símbolos de perigosidade constantes nos rótulos das embalagens.

2.2.6 Inventário de Substâncias Perigosas

2.2.6.1 Deverá existir em cada Departamento e Contratista um inventário das substâncias referidas no disposto do ponto 2.2.1 contendo, pelo menos, a seguinte informação para cada substância:

- Nome da substância;
- Frases de Risco associadas;
- Local;
- KKS, caso exista;
- Capacidade existente.

2.2.6.2 O inventário deverá ser actualizado sempre que existam alterações ao seu conteúdo, ou seja, sempre que seja adquirido ou eliminado algum produto e/ou embalagem, de modo a poder ser disponibilizado ao Engenheiro de Ambiente e Auditoria sempre que solicitado.



1. Identificação	(Nome do Produto)
Local: _____	KKS: _____
Procedimento: _____	Avaliação de Risco: _____

2. Frases de Risco	4. Símbolos
3. Frases de Segurança	4. Símbolos

5. Primeiros Socorros	
Olhos	
Pele	
Ingestão	
Inalação	

6. Incêndio	7. EPI's	8. Limite de Exposição: _____
Água	Olhos	_____
Espuma	Respiração	_____
CO ₂	Mãos	_____
Pó Químico	Pele	_____
		9. Armazenagem: _____

10. Em caso de Derrame: _____

11. Eliminação: _____

A.6 – Procedimentos de determinação de parâmetros de controlo relativos ao projecto de dessulfurização.

- **Determinação da percentagem de sólidos no leite de cal e pasta aquosa de gesso:**

1 - APLICAÇÃO

Este procedimento é aplicável para a determinação de densidade do leite de cal e da pasta aquosa de gesso

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

EPRI – “Electric Power Research Institute” method D2 - “Slurry density “.

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1 – Material

3.1.1 Balões volumétricos de 50.00 mL com rolha;

3.1.2 Balança analítica;

3.1.3 Estufa T=40 °C;

3.1.4 Exsiccador.

4 – PROCEDIMENTO

4.1 Resumo do Método

Este método consiste em encher um balão volumétrico calibrado, limpo, seco e pesado, com uma suspensão, a uma temperatura conhecida, e assim determinar a densidade da suspensão, dividindo a massa do conteúdo do balão pela massa da água na calibração.

No overflow dos hidrociclones de calcário espera-se uma densidade intervalo 1220-1250 Kg/m³ ao qual corresponde uma percentagem de sólidos de 25-35%. Contudo, o valor desejado para a densidade e percentagem de sólidos do leite de cal é 1230 kg/m³ e 30%, respectivamente.

Os valores de densidade da pasta aquosa de gesso para a instalação em funcionamento devem encontrar-se no intervalo 1110-1130kg/m³;

4.2 Determinação

- Encher o balão volumétrico de 50.00 mL calibrado (MC.CAL.01/00) com a amostra de leite de cal até ao topo e tapar tendo o cuidado de não deixar nenhuma bolha presa no seu interior.
- Limpar bem o exterior do balão, pesar e registar o seu peso como C.
- Determinar o valor da densidade do leite de cal como indicado no ponto 5.

Nota: As amostras devem ser analisadas em duplicado.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O cálculo da densidade do leite de cal deverá ser realizado através da seguinte equação:

$$\rho_{\text{pasta}} = \frac{(C - A)}{(B - A)} \times D_{\text{rel}}$$

Onde,

ρ_{pasta} – densidade da pasta aquosa (g/ml)

A – massa do balão volumétrico vazio + rolha (g)

B – massa do balão volumétrico cheio de água desmineralizada cheio até ao topo + rolha (g)

C – massa do balão volumétrico cheio de pasta de gesso até ao topo + rolha (g)

D_{rel} - densidade relativa da água à temperatura de calibração dos balões (g/ml)

Nota 1: Os valores A, B e D_{rel} são determinados na calibração dos balões volumétricos (MC.01/0.0)

- **Determinação da % de Sólidos do Leite de Cal e da Pasta Aquosa de Gesso**

1 - APLICAÇÃO

Este procedimento é aplicável à determinação da percentagem de sólidos da pasta aquosa de gesso.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

Method F1 “Gravimetric method for weight percent solids in lime, limestone or Magnesia wet scrubber slurries”

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1 – Material

3.1.1 Balões volumétricos de 50.00 mL com rolha;

3.1.2 Balança analítica;

3.1.3 Sistema de filtração a vácuo (erlenmayer adequado para filtração a vácuo + bomba de vácuo + papel de filtro⁴ ou membrana filtrante + tubos de ligação de borracha);

3.1.4 Vidros de relógio;

3.1.5 Esguicho com água desmineralizada;

3.1.6 Estufa T=40 °C;

3.1.7 Exsiccador.

4 – PROCEDIMENTO

4.1 - Resumo do Método

Este método consiste em filtrar uma solução de massa conhecida por sistema de filtração a vácuo e secá-la de modo a calcular a percentagem de sólidos da amostra por diferença de massas.

São esperados valores entre 14.24% e 17.34% de sólidos na pasta aquosa de gesso e no overflow dos hidrociclones de calcário espera-se uma percentagem de sólidos de 25-35%.

4.2 – Determinação

- Encher até ao topo um balão volumétrico de 50.00 mL calibrado (MC.PA.01/00) com pasta aquosa de gesso e tapar tendo o cuidado de não deixar nenhuma bolha presa no seu interior;
- Limpar cuidadosamente o balão volumétrico, pesar e registar o valor da massa do conjunto balão+rolha+pasta aquosa de gesso como C.

NOTA: poderá utilizar o conjunto balão+rolha+pasta aquosa de gesso da determinação da densidade (ME.PA.01/00).

- Secar um papel de filtro na estufa, arrefecer no exsiccador, pesar e registar o seu peso como D;
- Filtrar, no sistema a vácuo, a amostra que se encontra no balão calibrado de 50mL. Lavar a rolha e o balão várias vezes para se certificar que todos os sólidos ficam retidos no filtro.

⁴ Aconselha-se um papel de filtro quantitativo de filtração média – lenta: filter-lab@n°1242

NOTA: Se se verificar que o filtrado apresenta turvação (que é consequência de pequenas partículas que passaram no filtro) deve-se tornar a filtrar ou então utilizar um papel de filtro com os poros mais reduzidos.

- Colocar o papel de filtro, que contém os sólidos, num vidro de relógio e colocar na estufa a 40 °C de modo a secar até peso constante.
- Registrar o valor desse peso como E e calcular a percentagem de sólidos conforme descrito no ponto 5.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O cálculo da percentagem de sólidos da pasta aquosa de gesso deverá ser realizado através da seguinte equação:

$$\%sólidos = \frac{(E - D)}{(C - A)} \times 100 \text{ [% } m/m \text{]}$$

Onde,

A – massa do conjunto balão + rolha (g)

C – massa do conjunto balão + rolha + pasta aquosa de gesso (g)

D – massa do papel de filtro utilizado na filtração (g)

E – massa do papel de filtro com sólidos após secagem (g)

Nota: O valor A é determinado na calibração dos balões volumétricos (MC.PA.01/0.0)

▪ Determinação do pH e Condutividade da Pasta Aquosa de Gesso

A determinação destes parâmetros é realizada por leitura directa num condutímetro e leitor de pH devidamente calibrados

▪ Determinação da Pureza do Gesso

1 – APLICAÇÃO

Este método aplica-se à determinação do grau de pureza do gesso por gravimetria;

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum; Determination of gypsum content (degree of purity, R°).

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1. Material

- 3.1.1. Cadinho de porcelana;
- 3.1.2. Espátula;
- 3.1.3. Mufla a 360 °C;
- 3.1.4. Balança analítica.

4 – PROCEDIMENTO

4.1 – Resumo do Método

Este método consiste em determinar o grau de pureza do gesso por diferença de massas, sendo a amostra submetida a uma temperatura de 360 °C.

4.2 - Determinação

- Leve um cadinho vazio à mufla a 360 °C durante 50 minutos;
- Deixe arrefecer num exsiccador durante 20 minutos, pese imediatamente e registe a sua massa como m_1 ;
- Pese $3.0000g \pm 0,1000$ de gesso seco para o cadinho de porcelana e registe a massa do conjunto como m_2 ;
- Coloque o cadinho com o gesso na mufla a 360 °C para desidratação durante 50 minutos;
- Deixe arrefecer num exsiccador durante 20 minutos, pese de imediato e registe a massa como m_3 .
- Calcule o grau de cristalização da água, KW, e o grau de pureza, R°, como indicado no ponto 5.

NOTA: Todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O grau de cristalização da água, KW, é dado por:

$$KW(\%) = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \left(\frac{g}{g} \right)$$

Onde,

m_1 - massa do cadinho vazio (g)

m_2 - massa do cadinho com gesso seco a 40 °C (g)

m_3 - massa do cadinho com gesso seco a 360 °C (g)

O grau de pureza (R°) é obtido a partir do grau de cristalização do teor em água no gesso, KW, e é dado por:

$$R^\circ (\%) = \frac{KW}{20,9275} \times 100$$

NOTA: O factor 20.9275 corresponde à água na forma cristalina presente no gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e encontra-se em percentagem mássica; este valor pode ser consultado na tabela B6, em anexo, do VGB – Instruction sheet.

- **Determinação do Dióxido de Enxofre como sulfito de Cálcio hemi-hidratado**

1 – APLICAÇÃO

Este método é usado para determinação de sulfito de cálcio hemi-hidratado em unidades de dessulfurização para tratamento dos gases de queima. O valor obtido nesta determinação tem que ser inferior a 0,25%.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

VGB-M 701 e Instruction Sheet: method 7.4. Determination of sulfur dioxide, SO_2 , as hemihydrated calcium sulfite(titrimetric with iodine) (Determinação de dióxido de enxofre, SO_2 , como sulfito de cálcio hemi-hidratado-titulação com iodeto).

EPRI, method M2-Sulfite by iodine-thiosulfate titration

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1. Reagentes

3.1.1 Iodeto de Potássio (KI)

3.1.2 Solução de Iodo, $C_{I_2}=0.1\text{mol/L}$;

3.1.2.1. Pesar 40.000 g de iodeto de potássio (3.1.1.) para um copo de 100.00 mL;

3.1.2.2. Pesar 12,6900 g de iodo cristal, num copo à parte e seguidamente transferi-lo para o copo que já contém o KI;

3.1.2.3. A estes dois reagentes, adicionar 40.00 mL de água desmineralizada e colocar na placa agitadora até completa dissolução.

3.1.2.4. Transferir para um balão volumétrico de 1000.00 mL e aferir com água desmineralizada;

3.1.3 Solução de tiosulfato de sódio, $C_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 0.1 \text{ mol/L}$;

3.1.3.1. Dissolver 24.8180 g de tiosulfato de sódio em 1L de água desmineralizada;

3.1.4 Água desmineralizada

3.1.5 Ácido sulfúrico (1+1);

3.1.6 Indicador de amido

3.1.6.1 Dissolver 10.0000 g de amido em 500.00 mL de água desmineralizada a ferver e deixar arrefecer.

3.2. Material

3.2.1. Placa com agitação e aquecimento;

3.2.2. Balança analítica;

3.2.3. Excicador;

3.2.4. Bureta graduada de 10.00 mL;

3.2.5. Material de uso corrente de laboratório: copos de 100 e 250 mL, provetas de 50 e 100mL, pipeta volumétrica de 2.00 mL e pipeta graduada de 2.00 mL.

4 - PROCEDIMENTO

4.1 – Resumo do Método

Este método consiste em adicionar uma quantidade de iodo em excesso à amostra de gesso seco; seguidamente este excesso de iodo é titulado por retorno com uma solução de tiosulfato de sódio. A quantidade de iodo a que foi consumida pelo sulfito é determinada por diferença e é usada para calcular a concentração de sulfitos na amostra.

4.2 – Aferição de Soluções

As soluções de Iodo 0.1 M, e Tiosulfato de Sódio 0.1 M devem ser aferidas de acordo com o procedimento ME.G.06/0.0.

4.3 - Determinação

- Pese 1.0000 g±0,0010g de gesso seco e coloque num copo de 250 mL;
- Com o auxílio de uma pipeta volumétrica adicione exactamente 2.00 mL de iodo (3.1.2.) e registe este volume como V_1 ;
- Com o auxílio de uma proveta adicione 50 mL de água desmineralizada;
- Adicione 2.00 mL de ácido sulfúrico (3.1.5.);
- Deixe a solução a agitar durante 5 minutos;
- Junte cerca de 100 mL de água desmineralizada com o auxílio de uma proveta;
- Comece a titulação com a solução de tiosulfato de sódio (3.1.3.) até que a solução apresente uma cor amarelo palha;
- Neste momento adicione 2.00 mL de indicador de amido (3.1.6.) até a solução ficar azul o suficiente de modo que se note o ponto final da titulação;
- Continue a titulação até a cor desaparecer por completo;
- Registe o volume de tiosulfato (3.1.3.) gasto na determinação como V_2 .
- Calcule a % de sulfito de cálcio hemi-hidratado como indicado no ponto 5.

NOTA: Todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

A percentagem de sulfito de cálcio hemi-hidratado ($\% CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$), tendo em conta que 1 mL da solução de iodo é equivalente a $3,203 \times 10^{-3} g$ de SO_2 , é dada por:

$$(\%)CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O = \frac{3.203 \times 10^{-3} \times (V_1 - V_2) \times 2.0161 \times 100}{E} \left(\frac{g \cdot ml}{ml \cdot g} \right)$$

Onde,

V_1 - volume de iodo aplicado na amostra (mL)

V_2 - volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL)

E – massa de gesso utilizada (g)

2.0161 – razão entre as massas moleculares do $CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$

- **Determinação do Dióxido de Carbono como a soma do Carbonato de Cálcio e do Carbonato de Magnésio no Gesso**

1 – APLICAÇÃO

Este procedimento é aplicável à determinação de carbonatos no gesso, sendo o resultado expresso em %CaCO₃.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of carbon dioxide as the sum of calcium carbonate, CaCO₃, and magnesium carbonate, MgCO₃;

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1. Reagentes

- 3.1.1. Ampola de Ácido Clorídrico (HCl) 0.10 mol/L;
- 3.1.2. Ampola de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0.10 mol/L;
- 3.1.3. Peróxido de hidrogénio (H₂O₂) a 3% - Transferir 10.00 mL de uma solução de H₂O₂ a 30% para um balão volumétrico de 100 mL e aferir com água desmineralizada;
- 3.1.4. Indicador Tashiro (adquirido comercialmente);
- 3.1.5. Água desmineralizada.

3.2. Material

- 3.2.1. Balança analítica
- 3.2.2. Placa de agitação e aquecimento;
- 3.2.3. Material de uso corrente de laboratório: balões volumétricos de 1 L, copos de 400 mL, agitadores, provetas de 20 e 100 mL e pipeta volumétrica de 10 mL;
- 3.2.4. Bureta de 25 mL.

4 - PROCEDIMENTO

4.1 – Resumo do Método

A determinação de carbonatos do gesso é importante, na medida em que permite ver o grau de conversão no reactor; ou seja, a quantidade de carbonatos presente no gesso indica a parte de

carbonatos (calcário) que não reagiu para formar gesso. Ambos os compostos carbonato de cálcio e de magnésio dependem da matéria-prima que utilizam, isto é, está directamente relacionado com a pureza do calcário.

Esta determinação é baseada numa medição ácida indirecta, onde se usa peróxido de hidrogénio (H_2O_2) para eliminar possíveis perturbações devido à presença de sulfitos. Este método é aplicável a teores de carbonatos que variem entre 0.1% e 2.0%. A gama de medida pode ser aumentada pelo aumento proporcional da quantidade de ácido ou pelo aumento da concentração do ácido.

4.2 – Aferição de Soluções

As soluções de Ácido Clorídrico 0.10 M e Hidróxido de Sódio 0.10 M devem ser aferidas de acordo com o procedimento ME.G.06/0.0.

4.3 - Determinação

- Pesar 1.0000 g \pm 0,0001 g de gesso seco para um copo de 400 mL e registar como E;
- Com uma proveta, adicionar cerca de 10.00 mL de água desmineralizada e 6 gotas de peróxido de hidrogénio (3.1.3.) e aguardar 2 minutos;
- Adicionar exactamente, 10.00 mL de HCl (3.1.1.) e registar este volume como V_1 ;
- Deixar reagir durante cerca de 2 minutos;
- Seguidamente juntar, com o auxílio de uma proveta, 20.00 mL de água desmineralizada;
- Aquecer esta mistura durante 15 minutos, aproximadamente, numa gama de temperatura entre os 50 °C e os 70 °C;
- Deixar a solução arrefecer até à temperatura ambiente e juntar, com uma proveta, 200 mL de água desmineralizada e agitar durante 5 minutos;
- Por fim, juntar cerca de 20 gotas do indicador Tashiro (3.1.4.) e titular o excesso de ácido clorídrico (3.1.1.) com o hidróxido de sódio (3.1.2). O indicador promove uma mudança de cor do violeta (ácido) para verde (alcalina), apresentando uma cor cinzenta antes de ficar totalmente verde;
- Registar o volume de NaOH gasto na titulação como V_2 ;
- Calcular a %CaCO₃ de acordo com o ponto 5.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

Tem-se em conta que 1 mL de HCl é equivalente a $2,2005 \times 10^{-3} \text{ g CO}_2$.

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{0.0022 (V_1 - V_2) \times 2.274 \times 100}{E} \left(\frac{\text{g} \times \text{ml}}{\text{ml} \times \text{g}} \right)$$

Onde,

V_1 - volume de HCl 0.1N usado (mL)

V_2 - volume de NaOH 0.1N gasto na titulação (mL)

E – massa de gesso utilizada (g)

0.0022 – 1 mL de HCl é equivalente a $2.2005 \times 10^{-3} \text{ g}$ de CO_2

2.274 – razão entre as massas moleculares do CaCO_3 e CO_2

A.7 – Procedimentos de determinação do teor de cloretos no gesso e de aferição das soluções de nitrato de prata e tiocianato de amónia.

- **Determinação do teor de cloretos**

1 – APLICAÇÃO

Este procedimento é aplicável à determinação do teor em cloretos no gesso, sendo o resultado expresso em ppm de Cl⁻.

Para a unidade de produção de gesso em causa, o teor de cloretos no gesso não pode exceder os 100 ppm (0.01%).

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

NP EN 196-2 (2006): - Métodos de ensaio dos cimentos – parte 2: Análise Química dos Cimentos.

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1. Reagentes

3.1.1. Ácido Nítrico Concentrado;

3.1.2. Ácido Nítrico (1+2) - com o auxílio de uma proveta juntar 500 mL de ácido nítrico concentrado a 1 L de água desmineralizada;

3.1.3. Ácido Nítrico (1+100) – com o auxílio de uma proveta juntar 10 mL de ácido nítrico concentrado a 1 L de água desmineralizada;

3.1.4. Ampola de Nitrato de Prata (AgNO₃) 0.1 mol/L;

3.1.5. Solução de Nitrato de Prata 0.05 mol/L – diluir 250 mL da solução de Nitrato de Prata 0.1 mol/L para um balão volumétrico de 500 mL e aferir com água desmineralizada.

3.1.6. Ampola de Tiocianato de Amónia (NH₄SCN) 0.1 mol/L;

3.1.7. Solução de Tiocianato de amónia - diluir 250 mL da solução de Tiocianato de Amónia 0.1 mol/L para um balão volumétrico de 500 mL e aferir com água desmineralizada.

3.1.8. Sulfato de Amónia e Ferro III ((NH₄)Fe(SO₄)₂.12H₂O);

3.1.9. Solução de Indicador – a 100 mL de uma solução saturada fria de sulfato de amónia e ferro III (≈ 21 g de Sulfato de Amónia e Ferro III), adicionar 10.00 mL de ácido nítrico (1+2).

3.1.10. Água desmineralizada.

3.2. Material

- 3.2.1. Balança analítica;
- 3.2.2. Exsicador;
- 3.2.3. Placa de agitação e aquecimento;
- 3.2.4. Material de uso corrente de laboratório: provetas, balões volumétricos de 1 L e de 0.5 L, copos de 250 e 400 mL, agitadores, pipetas e funis;
- 3.2.5. Bureta de 10.00 mL graduada em 0.10 mL;
- 3.2.6. Papel de filtro grosso (diâmetro dos poros: cerca de 20 μm).

4 – PROCEDIMENTO

4.1 – Resumo do Método

A amostra de gesso é fervida com ácido nítrico diluído de modo a decompô-lo e a remover interferências. Os cloretos precipitam através da adição da solução de nitrato de prata onde precipita AgCl. Após ferver a solução, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidas à temperatura ambiente e o excesso de nitrato de prata é titulado com uma solução de tiocianato de amónia usando indicador de Sulfato de Amónia e Ferro III.

4.2 – Aferição de Soluções

As soluções de Nitrato de Prata 0.05 M, e Tiocianato de Amónia 0.05M devem ser aferidas de acordo com o procedimento ME.G.06/0.0.

4.3 - Determinação

- Pesar 5.0000 ± 0.0500 g de gesso seco a 40 °C para um copo de 250 mL;
- Com o auxílio de uma proveta adicionar 50mL de água desmineralizada e 50 mL de ácido nítrico, HNO₃ (1+2);
- Levar a solução à ebulição, agitando de vez em quando, e deixar ferver durante 1 minuto;
- Retirar da fonte de calor e juntar com uma pipeta exactamente 5.00 mL da solução de nitrato de prata, AgNO₃, 0.05 mol/L;
- Ferver a solução durante 1minuto, no máximo 2minutos, e filtrar em papel de filtro grosso;
- Lavar com ácido nítrico diluído, HNO₃ (1+100), até que o volume da solução filtrada atinja cerca de 200 mL;

- Arrefecer o filtrado no escuro até à temperatura ambiente;
- Juntar 5.00 mL de indicador ao branco e titular com a solução de Tiocianato de Amónia, 0.05 mol/L – V_{br} ;
- Juntar 5.00 mL de indicador à amostra e titular com a solução de Tiocianato de Amónia, 0.05 mol/L – V ;
- Calcular o teor de cloretos de acordo com o ponto 5.1.

NOTA: Todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O teor de cloretos deve ser calculado pela seguinte equação:

$$Cl^{-} (ppm) = \frac{C_{[AgNO_3]} \times (V_{br} - V) \times 35.45 \times 10^{-3}}{m}$$

Em que:

Cl^{-} - Teor de cloretos da amostra, em ppm;

$[AgNO_3]$ – Concentração do Nitrato de Prata aferido, em mol/L;

V_{br} – Volume gasto na titulação do branco, em mL;

V – Volume gasto na titulação da amostra, em mL;

m – Massa de amostra pesada, em g.

- **Aferição do nitrato de prata e do tiocianato de amónia:**

1 - APLICAÇÃO

Este procedimento é aplicável à determinação da aferição de soluções utilizadas em métodos de análise do gesso.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

ASTM E 200 – 08 – Standard Practice for Preparation, Standardization, and Storage of Standard and Reagent Solutions for Chemical Analysis.

3 - MATERIAL

Estufa

Placas de Agitação

Exsiccador

Balança de precisão 0.1 mg

Material de Vidro Corrente em Laboratório

4 - PROCEDIMENTO

4.1 - Aferição da Solução de Nitrato de Prata (AgNO_3) 0,05M

4.1.1- Reagentes:

4.1.1.1- Solução Padrão de Cloreto de Sódio: Pesar 0.7250g (m_{pesada}) de cloreto de sódio (NaCl , seco a 109 °C, durante cerca de 2 horas) e diluir a 250 mL com água destilada.

4.1.1.2- Indicador Cromato de Potássio a 5%: Dissolver 5 g de cromato de potássio num pouco de água destilada. Adicionar solução de nitrato de prata até formar de um ligeiro precipitado vermelho. Deixar repousar pelo menos 12 horas. Filtrar e diluir a 100mL com água destilada.

4.1.1.3- Solução Titulante de Nitrato de Prata 0.05 M

4.1.2 - Determinação:

- Num copo, introduzir por meio de uma pipeta, 10.00 mL da solução padrão de cloreto de sódio e diluir com um pouco de água (≈ 10 mL).
- À solução juntar cerca de 2.00 mL de indicador cromato de potássio.
- Agitar a solução e titular com a solução de Nitrato de Prata 0.05 M até se observar a viragem da cor amarelo para tijolo.
- Com o volume gasto, $V_{\text{médio}}$, calcula-se a concentração da solução titulante pela equação indicada em 5.1.

4.2 – Aferição da Solução de Tiocianato de Amónia (NH_4SCN) 0.05 M

4.2.1- Reagentes:

4.2.1.1- Solução Padrão de Nitrato de Prata 0.05 M

4.2.1.2- Solução de Ácido Nítrico 6.00 M - Diluir 21.78 mL de ácido nítrico (65% concentração, e $d = 1.40$ g/L) a 50mL de água destilada.

4.2.1.3- Solução Saturada de Alúmen Férrico ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

4.2.1.4- Solução Titulante de Tiocianato de Amónia 0.05 M

4.2.2 – Determinação:

- Num copo, introduzir por meio de uma pipeta, 10.00 mL da solução padrão de nitrato de prata 0.05 M. Diluir com um pouco de água (\approx 10.00 mL).
- À solução juntar cerca de 5.00 mL de solução de ácido nítrico 6.00 M e 1.00 mL de solução saturada de alúmen férrico.
- Agitar a solução e titular com a solução de Tiocianato de Amónia 0.05 M até se observar a viragem da cor para laranja.
- Com o volume gasto, $V_{\text{médio}}$, calcula-se a concentração da solução titulante pela equação indicada em 5.2.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

5.1- A concentração da Solução de Nitrato de Prata 0.05 M, é calculada pela equação:

$$C_{AgNO_3} = \frac{10 \times 0.05 \times m_{\text{pesada}}}{V_{\text{médio}} \times 0.725} = 0.69 \times \frac{m_{\text{pesada}}}{V_{\text{médio}}}$$

Em que:

$V_{\text{médio}}$ - volume da solução de $AgNO_3$ 0.05 M gasto na aferição até ao ponto de viragem do indicador (média de três ensaios);

C_{AgNO_3} – concentração da solução de $AgNO_3$ 0.05 M;

m_{pesada} - massa de cloreto de sódio (NaCl).

5.2 - A concentração da Solução de Tiocianato de Amónia 0.05 M, é calculada pela equação:

$$C_{NH_4SCN} = \frac{10 \times C_{AgNO_3}}{V_{\text{médio}}}$$

Em que:

$V_{\text{médio}}$ - volume da solução de NH_4SCN 0.05 M gasto na aferição até ao ponto de viragem do indicador (média de três ensaios);

C_{NH_4SCN} – concentração da solução de NH_4SCN 0.05 M;

C_{AgNO_3} – concentração da solução de $AgNO_3$ 0.05 M determinada em 5.1;

6 - ACEITAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1- Solução Titulante de Nitrato de Prata 0.05 M

A aferição desta solução só é aceite caso a concentração calculada esteja entre 0.045 M e 0.055 M (que corresponde a 10% do valor teórico a obter).

6.2 - Solução Titulante de Tiocianato de Amónia 0.05 M

A aferição desta solução só é aceite caso a concentração calculada esteja entre 0.045 M e 0.055 M (que corresponde a 10% do valor teórico a obter).

A.8 - Procedimento de determinação da humidade no gesso

1 – APLICAÇÃO

Este método aplica-se à determinação da humidade do gesso pelo método gravimétrico.

A determinação da humidade é o ponto crítico do controlo da qualidade do gesso, pelo que o seu valor deve ser inferior a 10%.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of moisture, F – gravimetric

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1. Material

- 3.1.1. Estufa a 40 °C;
- 3.1.2. Balança analítica;
- 3.1.3. Caixa de Petri;
- 3.1.4. Espátula.

4 – PROCEDIMENTO

4.1 – Resumo do Método

A amostra de gesso é submetida a uma temperatura de 40 °C (para que todas as propriedades do gesso permaneçam intactas), até peso constante, sendo o cálculo da humidade baseado nas massas da amostra antes e depois de esta ser submetida à temperatura de 40 °C.

4.2 - Determinação

Pese a caixa de Petri vazia e registe a sua massa como m_1 ;

Pese aproximadamente 20.0000 g ± 0.1000 g da amostra de gesso e registe a massa do conjunto como m_2 ;

Seque na estufa a uma temperatura de 40 °C durante aproximadamente 3h;

Deixe arrefecer no exsiccador e pese de imediato;

Coloque na estufa mais 30 minutos e volte a pesar;

Repita até garantir um peso constante e registe como m_3 ;

Calcule a humidade da amostra como indicado no ponto 5.

Nota: As amostras devem ser analisadas em duplicado.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O teor de humidade é dado por:

$$H (\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \left(\frac{g}{g} \right)$$

onde,

m_1 - massa da caixa de Petri vazia (g)

m_2 - massa do conjunto caixa de Petri + gesso húmido (g)

m_3 - massa do conjunto caixa de Petri + gesso após secagem a 40 °C

A.9 - Procedimentos de determinação do teor de amónia na cinza e para a realização da curva de calibração

1 – APLICAÇÃO

Este método de ensaio aplica-se à determinação da amónia nas cinzas que são submetidas a um tratamento de desnitrificação.

Esta determinação é importante na injeção de amónia, na medida em que ajuda a quantificar parte da amónia que não reagiu no sistema SCR podendo identificar a subdosagem ou sobredosagem de amónia no tratamento dos NO_x; serve ainda como indicador da eficiência do catalisador.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

- C 311 – 07: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland – Cement Concrete;

- D 1426 – 08: Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen in water.

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS

3.1. Reagentes

3.1.1. Solução de tartarato de sódio e potássio (30.0000 g /100 mL) – dissolver 30.0000 g de tartarato de sódio e potássio em 100 mL de água desmineralizada. Deixar ferver até os possíveis vestígios de amónia evaporarem;

3.1.2. Reagente de Nessler (adquirido comercialmente);

3.2. Material

3.2.1 Balde com capacidade de 5 L com tampa;

3.2.2 Erlenmeyers de 125 mL com rolha de borracha;

3.2.3 Pipetas de Pasteur e pipetas graduadas;

3.2.4 Espátula;

3.2.5 Funis;

3.2.6 Vidros de relógio;

3.2.7 Proveta de 1 L;

3.2.8 Tubos de Nessler para 50 mL de amostra;

3.2.9 Espectrofotómetro com capacidade de ler a um comprimento de onda de 425 nm;

3.2.10 Células ópticas de 1 cm;

3.2.11. Papel de filtro para filtração lenta: Filter-lab® nº 1244 ;

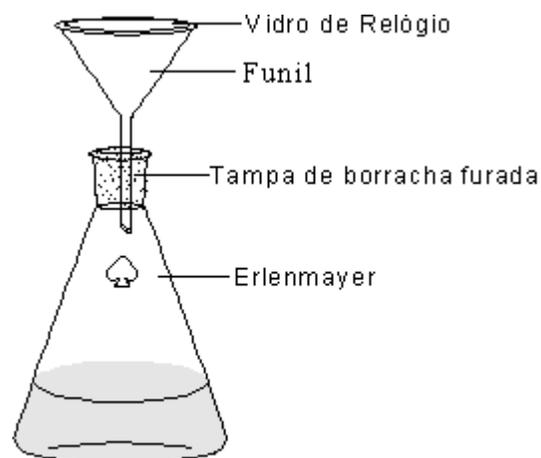
4 – PROCEDIMENTO

4.1 Resumo do Método

Este método consiste em passar a amónia existente nas cinzas para a água. O reagente de Nessler (solução fortemente alcalina contendo um complexo de iodeto de mercúrio) reage com a amónia desenvolvendo uma cor âmbar, cuja intensidade, proporcional ao conteúdo em amónia, é determinada colorimetricamente.

4.2 Procedimento

- Pesar 250.0000 g \pm 0.0100 de cinza para um balde e isolar com tampa;
- Com ajuda de uma proveta, adicionar 1 L de água desmineralizada e voltar a selar bem com a tampa;
- Agitar bem manualmente e de seguida com um agitador magnético durante 30 minutos de forma a assegurar uma boa lavagem da cinza;
- Filtrar cerca de 100 mL da mistura usando um papel de filtro de filtração lenta para um erlenmayer de 250 mL, como indicado na figura seguinte:



- Transferir 50 mL para o tubo de Nessler;

- Com uma pipeta adicionar 2 gotas de tartarato de sódio e potássio (3.1.1.);
- Seguidamente, pipetar 1 mL do reagente de Nessler para dentro do tubo que contém a amostra e agitar ligeiramente;
- Esperar 10 minutos e ler no espectrofotómetro na curva da amónia;
- O valor de concentração em amónia obtido a partir da leitura é dado em mg/L. Este valor é tanto maior quanto mais amarelo for a cor desenvolvida.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O valor lido tem que ser referente à quantidade de cinza que se usou na determinação e como tal é necessário calcular a concentração:

$$[NH_3] = \frac{[NH_3]_{Lida} \times 1.22 \times V_{H_2O}}{m_{cinza}}$$

onde,

$[NH_3]$ - Valor de amónia na amostra, em mg/Kg;

$[NH_3]_{Lida}$ - Valor de amónia lido no espectrofotómetro, em ppm;

m_{cinza} - Massa de amostra de cinza usada na determinação, em g;

V_{H_2O} - Volume de água utilizado para lavar a cinza, em mL.

- **Realização da curva de calibração para determinação da amónia**

1 - APLICAÇÃO

Este método é aplicável à realização da curva de calibração para determinação da amónia em águas, na gama de 0 a 5.00 ppm.

2 - NORMA DE REFERÊNCIA

ASTM D1426-08– Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen in Water

3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADO

3.1 - Solução Primária de Amoníacos (1000 mg/L de NH_3) (Solução A): Dissolver 3.1410 g de cloreto de amónia (NH_4Cl) em água desmineralizada e diluir a 1000 mL.

3.2 - Solução Padrão de Amoníacos (100 mg/L de NH_3) (Solução B): Transferir 100 mL da solução A para um balão volumétrico de 1000 mL e aferir com água desmineralizada. Preparar imediatamente antes de usar.

4 - PROCEDIMENTO

4.1 – Calibração

a) Preparar uma série de padrões, usando os volumes da Solução B indicados no quadro seguinte, para balões de 100 mL, diluindo até à marca com água desmineralizada:

Concentração de Amoníacos(ppm)	Volume de solução B (mL)	Volume final
0.00	0.00	Para 100 mL com água destilada
0.50	0.50	
1.00	1.00	
2.00	2.00	
3.00	3.00	
4.00	4.00	
5.00	5.00	

b) De cada um destes padrões desenvolver a cor conforme descrito no ponto 4.4 de ME.A.04/1.1.

c) Ler a absorvância dos padrões a 425 nm em células de 1 cm procedendo como se segue:

	Célula Referência	Célula Frente	Operação
1)	Água	Água	AUTOZERO PRINT
2)	Água	Branco	PRINT
3)	Branco	Branco	AUTOZERO PRINT
4)	Branco	Padrão	START

d) Após a leitura de todos os padrões, gravar a curva de calibração conforme descrito em IE.07 e/ou IE.13.

4.2 – Verificação da Calibração

A verificação da curva de calibração é feita, com a leitura de dois ou mais padrões incluindo o primeiro e o último.

5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

5.1 – Da Calibração

A partir dos valores de x e y dos padrões, traça-se a curva de calibração.

Calcula-se o declive da recta (b), a intercepção na origem (a) e o coeficiente de correlação (r).

Faz-se um estudo estatístico destes valores usando uma folha de cálculo “EXCEL” (intervalos de confiança para cada parâmetro, etc...).

É também determinada a linearidade e o teste de homogeneidade de variâncias para todas as rectas de calibração.

Nota: O próprio equipamento traça a recta de calibração utilizando o método dos mínimos quadrados, dando os coeficientes K_1 e K_0 que são relacionáveis com a e b da equação da recta ($y = bx + a$). Sendo

$$K_1 \cong \frac{1}{b} \text{ e } K_0 \cong \frac{a}{b}.$$

A.10 – Resultados do estudo da curva de calibração da amónia

- Curva 1

Os padrões escolhidos, bem como as respectivas absorvâncias lidas encontram-se na Tabela A10.5.

Tabela A10.5- Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 1.

Concentração	Absorvância
0.00	0
0.50	0.063
1.00	0.131
2.00	0.234
3.00	0.355
4.00	0.454
5.00	0.575

Representando graficamente (ver Figura A10.1), podemos obter a equação da recta bem como o coeficiente de correlação.

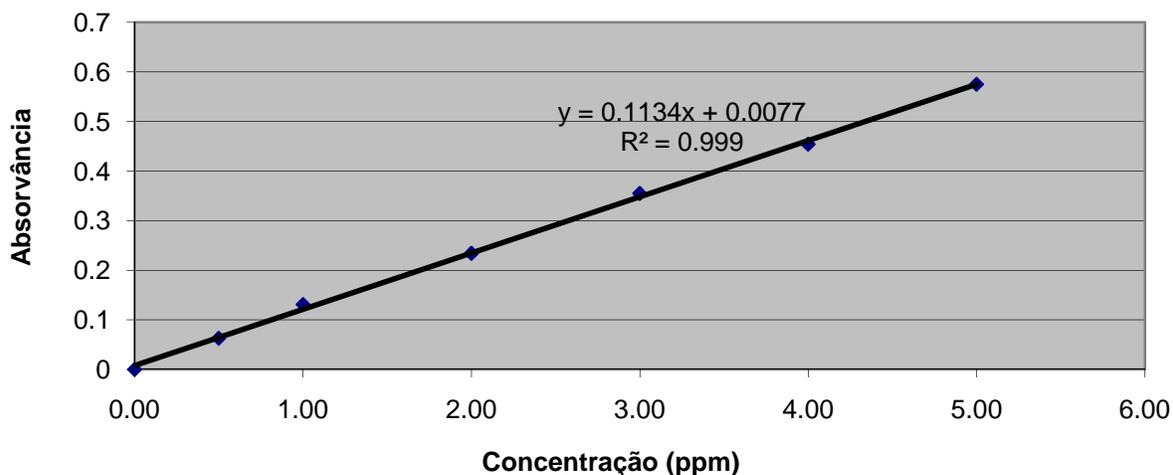


Figura A10.1 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 1.

Através da ferramenta de cálculo do excel, “Regressão”, calculou-se o desvio padrão residual, concretamente 0.0073, que através da equação (2.26) resulta num limite de quantificação de 0.64 mg/L.

- Curva 2

Os padrões escolhidos, bem como as respectivas absorvâncias lidas encontram-se na Tabela A10.6.

Tabela A10.6 - Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 2.

Concentração	Absorvância
0.00	0
0.50	0.061
1.00	0.124
2.00	0.242
3.00	0.360
4.00	0.462
5.00	0.588

Representando graficamente (ver Figura A10.2), podemos obter a equação da recta bem como o coeficiente de correlação.

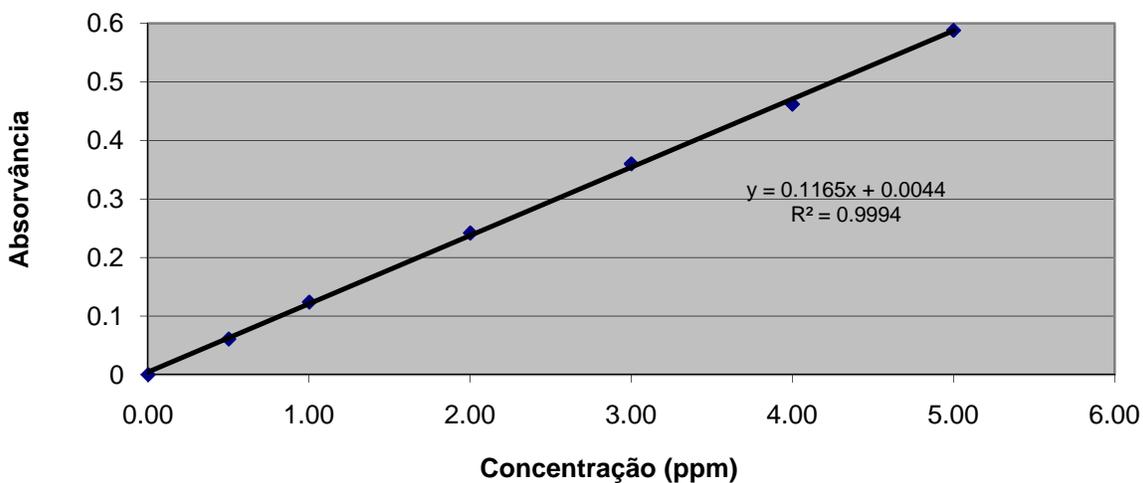


Figura A10.2 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 2.

Através da ferramenta de cálculo do excel, “Regressão”, calculou-se o desvio padrão residual, concretamente 0.0057, que através da equação (2.26) resulta num limite de quantificação de 0.49 mg/L.

- Curva 3

Os padrões escolhidos, bem como as respectivas absorvâncias lidas encontram-se na Tabela A10.7.

Tabela A10.7 - Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 3.

Concentração	Absorvância
0.00	0
0.50	0.047
1.00	0.107
2.00	0.220
3.00	0.334
4.00	0.441
5.00	0.556

Representando graficamente (ver Figura A10.3), podemos obter a equação da recta bem como o coeficiente de correlação.

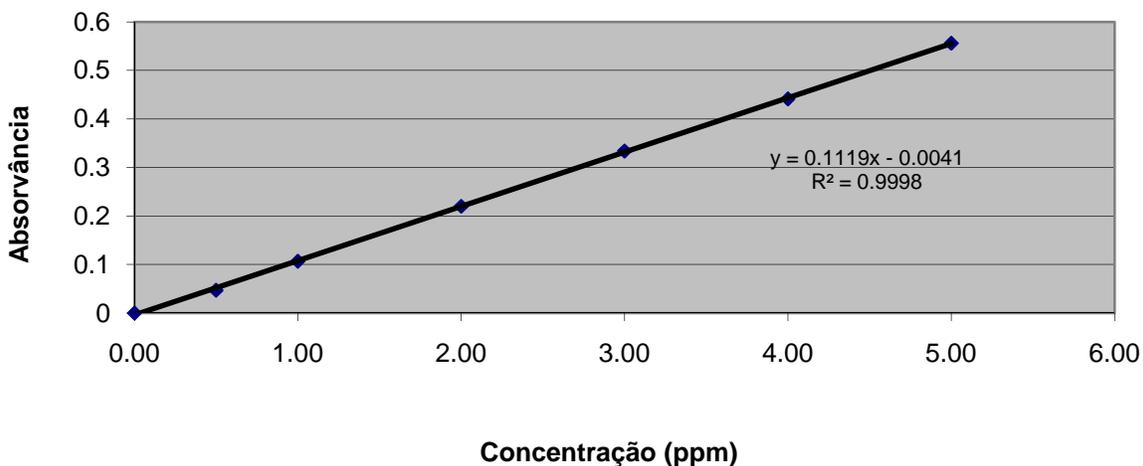


Figura A10.3 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 3.

Através da ferramenta de cálculo do excel, “Regressão”, calculou-se o desvio padrão residual, concretamente 0.0033, que através da equação (2.26) resulta num limite de quantificação de 0.29 mg/L.

- Curva 4

Os padrões escolhidos, bem como as respectivas absorvâncias lidas encontram-se na Tabela A10.8.

Tabela A10.8 - Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 4.

Concentração	Absorvância
0.00	0
0.50	0.053
1.00	0.112
2.00	0.226
3.00	0.338
4.00	0.454
5.00	0.559

Representando graficamente (ver Figura A10.4), podemos obter a equação da recta bem como o coeficiente de correlação.

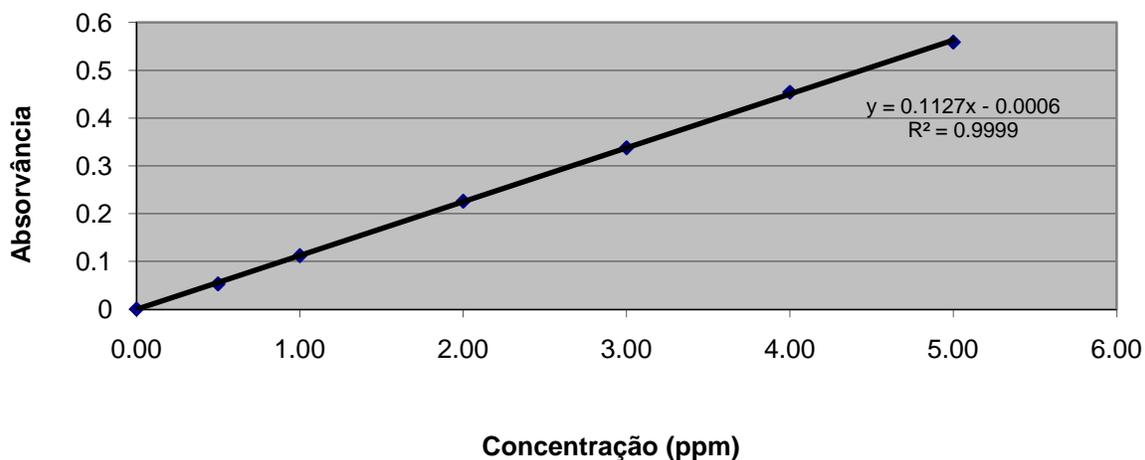


Figura A10.4 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 4.

Através da ferramenta de cálculo do excel, "Regressão", calculou-se o desvio padrão residual, concretamente 0.0028, que através da equação (2.26) resulta num limite de quantificação de 0.25 mg/L.

- Curva 5

Os padrões escolhidos, bem como as respectivas absorvâncias lidas encontram-se na Tabela A10.9.

Tabela A10.9 – Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 5.

Concentração	Absorvância
0.00	0
0.50	0.057
1.00	0.117
2.00	0.227
3.00	0.347
4.00	0.460
5.00	0.575

Representando graficamente (ver Figura A10.5), podemos obter a equação da recta bem como o coeficiente de correlação.

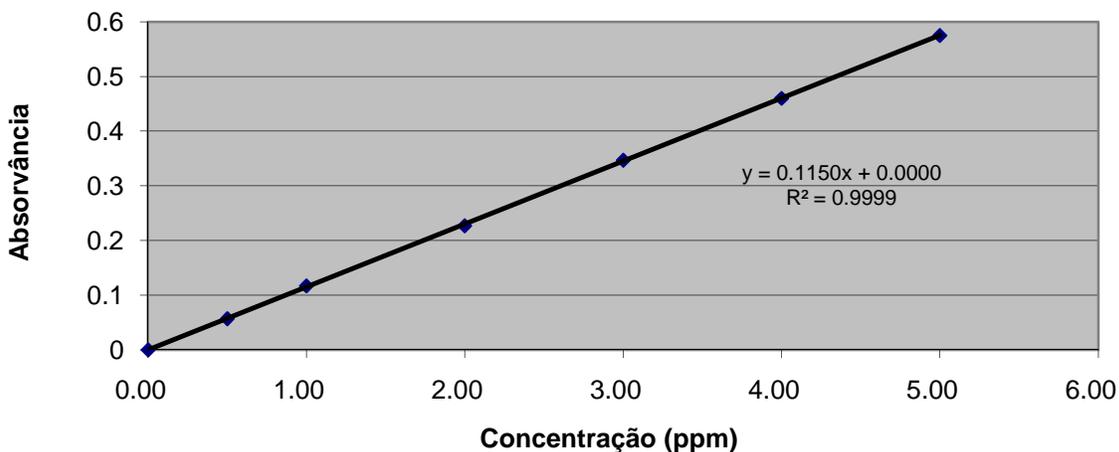


Figura A10.5 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 5.

Através da ferramenta de cálculo do excel, “Regressão”, calculou-se o desvio padrão residual, concretamente 0.0018, que através da equação (2.26) resulta num limite de quantificação de 0.16 mg/L.

ÍNDICES

5.1 Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 - Esquema elucidativo da metodologia de trabalho definida.</i>	4
<i>Figura 2.1 - Organograma da Pegop evidenciando os sectores de direcção da exploração e de gestão de recursos.</i>	7
<i>Figura 2.2 - Esquema elucidativo do funcionamento geral da Central do Pego.</i>	8
<i>Figura 2.3 - Diagrama Geral do Processo com as componentes principais.</i>	12
<i>Figura 2.4 - Esquma elucidativo do funcionamento do SCR.</i>	15
<i>Figura 2.5 - Círculo PDCA.</i>	22
<i>Figura 2.6 - Diagrama representativo do modo de funcionamento de um Sistema de Gestão do Ambiente.</i>	26
<i>Figura 2.7 - Diagrama esquemático evidenciando a relevância dos ensaios interlaboratoriais previstos pela norma ISO 17025.</i>	31
<i>Figura 2.8 - Distinção entre repetibilidade e reprodutibilidade.</i>	45
<i>Figura 3.1 - Diferentes fases do cálculo do nível de perigosidade.</i>	49
<i>Figura 4.1 - Esquema representativo do funcionamento do novo procedimento do CAPS.</i>	62
<i>Figura 4.2 - Reresentação gráfica das médias mensais de emissões de dióxido de enxofre: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.</i>	65
<i>Figura 4.3 - Representação gráfica das médias mensais de emissões de óxidos de azoto: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.</i>	66
<i>Figura 4.4 - Representação gráfica das médias mensais de emissões de partículas: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.</i>	67
<i>Figura 4.5 - Representação gráfica das cinco curvas de calibração da amónia.</i>	77
<i>Figura 4.6 - Carta de controlo dos declives da curva de calibração da amónia.</i>	80
<i>Figura 4.7 - Carta de controlo dos declives da curva de calibração da amónia.</i>	81
<i>Figura 4.8 - Representação gráfica dos 12 ensaios de determinação da concentração de amónia na cinza.</i>	83
<i>Figura A10.1 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 1.</i>	130
<i>Figura A10.2 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 2.</i>	131
<i>Figura A10.3 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 3.</i>	132
<i>Figura A10.4 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 4.</i>	133
<i>Figura A10.5 - Representação gráfica das concentrações em função das absorvâncias lidas na curva 5.</i>	134

5.2 Índice de Tabelas

<i>Tabela 1.1 - Cronograma de Trabalho.</i>	4
<i>Tabela 2.1 - Limites máximos de emissões.</i>	11
<i>Tabela 2.2 - Valores de referência do leite de cal.</i>	18
<i>Tabela 2.3 - Valores de referência da pasta aquosa de gesso.</i>	19
<i>Tabela 2.4 - Periodicidade do controlo do gesso.</i>	19
<i>Tabela 2.5 - Valores de referência do gesso.</i>	19
<i>Tabela 2.6 - Construção da tabela de resultados da ANOVA.</i>	37
<i>Tabela 2.7 - Tabela modelo para cálculo da homogeneidade de variâncias.</i>	40
<i>Tabela 3.1 - Classificação de substâncias perigosas segundo a SEVESO.</i>	50
<i>Tabela 3.2 - Parâmetros a analisar no laboratório resultantes do projecto LCPD.</i>	53
<i>Tabela 4.1 - Enquadramento SEVESO desactualizado.</i>	59
<i>Tabela 4.2 - Novo enquadramento SEVESO.</i>	61
<i>Tabela 4.3 - Valores médios mensais de emissões na Pegop: assinalado a pontilhado o instante da activação e entrada em funcionamento da unidade de tratamento de emissões de gases, nomeadamente SCR e FGD.</i>	64
<i>Tabela 4.4 - Resultados do cálculo de teor de cloretos nas soluções padrão de 5.00 e 150 ppm.</i>	69
<i>Tabela 4.5 - Resultados da realização de 10 ensaios sobre uma solução padrão de 20.0 ppm.</i>	70
<i>Tabela 4.6 - Resultados do teor de cloretos sobre uma solução padrão de 5.00 ppm.</i>	71
<i>Tabela 4.7 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia sobre a estimativa do teor de cloretos da solução padrão de 5.00 ppm.</i>	72
<i>Tabela 4.8 - Resultados do teor de cloretos sobre uma solução padrão de 75.0 ppm.</i>	72
<i>Tabela 4.9 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia sobre a estimativa do teor de cloretos da solução padrão de 75.0 ppm.</i>	72
<i>Tabela 4.10 - Resultados do teor de cloretos sobre uma solução padrão de 150 ppm.</i>	73
<i>Tabela 4.11 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia sobre a estimativa do teor de cloretos da solução padrão de 150 ppm.</i>	73
<i>Tabela 4.12 - Cálculo de taxas de recuperação.</i>	74
<i>Tabela 4.13 - Resultados obtidos na caracterização do teor de humidade do gesso: efeito simultâneo analista e dia.</i>	75
<i>Tabela 4.14 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia e analista sobre a estimativa do valor percentual de humidade no gesso.</i>	75
<i>Tabela 4.15 - Resultados obtidos com o tratamento ANOVA referentes ao efeito dia e analista sobre a estimativa do valor percentual de humidade no gesso excluindo outliers.</i>	76
<i>Tabela 4.16 - Estudo da curva de calibração da amónia.</i>	77

<i>Tabela 4.17 – Resultados das absorvâncias dos 10 ensaios sobre o primeiro e último padrão da curva de calibração.</i>	78
<i>Tabela 4.18 – Representação dos valores y_1 e y_2 de acordo com os polinómios genéricos.</i>	79
<i>Tabela 4.19 - Estimativas paramétricas obtidas.</i>	79
<i>Tabela 4.20 – Valores obtidos para as estimativas paramétricas da calibração em cinco dias distintos.</i>	80
<i>Tabela 4.21 - Resultados obtidos através do tratamento de dados por modelação por OLS.</i>	81
<i>Tabela 4.22 - Concentração de NH_3 e desvios dos valores de concentração de NH_3 em relação à mediana numa amostra de cinza.</i>	82
<i>Tabela A1.1 - Volumes gastos nas titulações dos diferentes analistas.</i>	90
<i>Tabela A1.2 - Médias e desvio padrão para cada analista.</i>	90
<i>Tabela A1.3 - Concentração de amónia para cada ensaio.</i>	90
<i>Tabela A1.4 - Médias e desvio padrão para cada método.</i>	91
<i>Tabela A10.1- Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 1.</i>	130
<i>Tabela A10.2 - Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 2.</i>	131
<i>Tabela A10.3 - Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 3.</i>	132
<i>Tabela A10.4 - Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 4.</i>	133
<i>Tabela A10.5 – Valores dos padrões e respectivos valores de absorvâncias lidos da curva 5.</i>	134