



António Maria Vieira Baptista

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Matérias-Primas Utilizadas na Produção de
Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de
Emissões e Estudo de Estratégias de
Mitigação.**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia,
FISIPE S.A.

Co-orientador: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de
Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernandes José Eusébio, Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Vogais: Doutor Rui Manuel Barata Dias, FISIPE S.A. ,



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2017

António Maria Vieira Baptista

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Matérias-Primas Utilizadas na Produção de
Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de
Emissões e Estudo de Estratégias de
Mitigação.**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia,
FISIPE S.A.

Co-orientador: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de
Lisboa

Março 2017

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e Estudo de Estratégias de Mitigação.

Copyright © António Maria Vieira Baptista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

"Começa por fazer o que é necessário, depois o que é possível e de repente estarás a fazer o impossível"

São Francisco de Assis

Agradecimentos

O finalizar desta etapa e a conseqüente realização desta dissertação, só foi possível, devido ao apoio, dedicação e críticas que algumas pessoas me forneceram, ajudando-me a ultrapassar todas peripécias encontradas pelo caminho e às quais estarei eternamente grato.

À FISIFE pela oportunidade da realização desta dissertação nas suas instalações.

Ao Doutor Paulo Correia, ao Mestre Luís Vale e a Doutora Ana Ramos, pelo incansável apoio, orientação e transmissão de conhecimentos no desenvolvimento desta dissertação.

Ao Engenheiro João Macau pela dedicação e pelos vários desafios propostos, que acrescentaram valor incondicional a esta dissertação.

Aos colegas do Laboratório da FISIFE, que individualmente me ajudaram a adquirir melhores práticas laboratoriais e que, através de esforço próprio, possibilitaram a aquisição de alguns dados.

Aos meus colegas de curso, que me ajudaram e apoiaram durante a realização do mesmo, com principal foco para o David Liebermann, Duarte Silva, Tiago Alves e Tiago Melo.

À Vânia Lourenço, que ao longo destes anos, me apoiou e se tornou num dos meus pilares, dando-me sempre a força necessária para continuar este percurso académico, após cada obstáculo, tornando assim possível alcançar este objetivo pessoal.

Ao Professor Mário Eusébio, por me ter feito voltar a apaixonar por engenharia química, através dos seus desafios, aquando da realização de Projeto I e II.

À minha família, com especial foco para os meus pais e irmã, por todo o carinho, apoio, confiança e compaixão, que tornaram, também, tudo isto possível.

Resumo

Este trabalho consistiu no estudo de três temas distintos. O primeiro foi a Caracterização Físico-Química do solvente N,N-dimetilacetamida, o segundo a Monitorização da exposição do operador a emissões gasosas de matérias-primas utilizadas durante o processo de produção de fibras acrílicas e o terceiro a Mitigação do acrilonitrilo no efluente líquido.

A FISIFE recupera e produz o solvente utilizado para a extrusão do polímero produzido nas suas instalações. Este tema teve como objetivo a caracterização do solvente utilizado, resultante da mistura do solvente recuperado e do solvente produzido. No estudo efetuado, verificou-se que todas as características do solvente utilizado cumprem os requisitos propostos pela FISIFE, com a exceção da concentração de N,N-dimetilformamida.

Foi realizado um estudo às emissões gasosas de três composto utilizados na unidade fabril. Os compostos analisados foram o acrilonitrilo, o acetato de vinilo e a N,N-dimetilacetamida. Através do estudo efetuado, confirmou-se que os sistemas de exaustão da fábrica estão bem dimensionados para condições normais de funcionamento no processo, com exceção das áreas correspondentes a produção do polímero P2. Contudo, foi possível apurar que perturbações no processo podem motivar limitações na eficiência dos sistemas de exaustão.

A FISIFE efetua um pré-tratamento ao efluente, usando metabissulfito de Sódio para converter o acrilonitrilo remanescente em *acrylonitrile adduct product*. Nesta conformidade, o último tema desta dissertação consistiu num estudo de otimização do tratamento de mitigação. Pelos resultados obtidos, na conversão do acrilonitrilo, via reação com bissulfito de sódio, verificou-se que este processo não é eficiente, pois o principal motivo da diminuição da concentração de acrilonitrilo no efluente, foi a sua evaporação ou, em alguns testes, uma reacção secundária.

Palavras-chave: N,N-Dimetilacetamida, Acrilonitrilo, Acetato de Vinilo *Acrylonitrile Adduct Product*, Emissões, Exposição, Mitigação

Abstract

This dissertation work consisted in the study of three distinct themes. The first one consisted in the Physical and Chemical Characterization of the solvent N,N-Dimethylacetamide, the second the operator exposure monitoring to gas emissions resulting from raw materials employed during acrylic fibers manufacturing process and the third the Neutralization of acrylonitrile in the wastewaters.

FISIPE recovers and produces the solvent used for the extrusion of the polymer produced in its facilities. This theme aimed to characterize the solvent used, resulting from the mixture of the solvent recovered and the solvent produced. In the study, it was found that all the characteristics of the solvent used meet the requirements proposed by FISIPE, except for the concentration of N, N-dimethylformamide.

A study was carried out on the gaseous emissions of three compounds used in the plant. The compounds analyzed were Acrylonitrile, Vinyl Acetate and N, N-Dimethylacetamide. Through the study, it was confirmed that the exhaust systems of the plant are well sized for normal conditions of operation in the process, except for the areas corresponding to the production of the polymer P2. However, it was possible to ascertain that disturbances in the process can motivate limitations in the efficiency of the exhaust systems.

FISIPE pre-treats the effluent using Sodium Bisulfite to convert the remaining Acrylonitrile to Acrylonitrile Adduct Product. Accordingly, the last theme of this dissertation consisted in a study of the treatment optimization. From the results obtained in the conversion of Acrylonitrile, via reaction with Sodium Bisulfite, it was found that is not efficient, since the main reason for the decrease of the concentration of Acrylonitrile in the effluent was its evaporation or, in some tests, a secondary reaction.

Keywords: N,N-Dimethylacetamide, Acrylonitrile, Vinyl Acetate, Acrylonitrile Adduct Product, Emissions, Exposure, Mitigation

Índice Geral

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
LISTAS DE ACRÓNIMOS	XIX
FISIPE	1
HISTÓRIA	1
TECNOLOGIA	3
<i>Parque de tanques (TF – Tank Farm)</i>	4
<i>Polimerização Contínua (CP – Continuous polymerization)</i>	4
<i>Parque de silos (PS – Polymer Storage)</i>	6
<i>Preparação de Xarope (DP – Dope Preparation)</i>	6
<i>Extrusão (SP – Spinning)</i>	7
<i>Corte e Embalagem (CB – Cut and Baling)</i>	9
<i>Recuperação de solvente (SR – Solvent Recovery)</i>	9
FIBRA ACRÍLICA	11
INTRODUÇÃO	11
MATÉRIAS-PRIMAS	14
<i>Acrilonitrilo</i>	14
<i>Acetato de vinilo</i>	16
<i>N,N-Dimetilacetamida</i>	17
TRATAMENTO DO AR INDUSTRIAL	19
DESCRIÇÃO DOS TEMAS DE ESTUDO	23
A- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLVENTE N,N-DIMETILACETAMIDA	23
B- MONITORIZAÇÃO DE EXPOSIÇÃO DO OPERADOR A EMISSÕES GASOSAS	24
C- MITIGAÇÃO DO ACRILONITRILNO NO EFLUENTE LÍQUIDO	25
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS ANALÍTICAS	27
A- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLVENTE N,N-DIMETILACETAMIDA	27
<i>Determinação da concentração de ácido acético</i>	27
<i>Determinação da concentração de água</i>	27
<i>Determinação da concentração de N,N-dimetilamina</i>	28
<i>Determinação da concentração de N,N-dimetilformamida</i>	28
<i>Determinação da concentração de ferro</i>	29
<i>Determinação do índice de refração</i>	29
<i>Determinação da cor APHA</i>	29
B- MONITORIZAÇÃO DE EXPOSIÇÃO DO OPERADOR A EMISSÕES GASOSAS	30
<i>N,N-dimetilacetamida</i>	30
<i>Acrilonitrilo e Acetato de Vinilo</i>	30
C- MITIGAÇÃO DO ACRILONITRILNO NO EFLUENTE LÍQUIDO	31
<i>Preparação das soluções de acrilonitrilo</i>	31
<i>Preparação da massa de metabissulfito</i>	31

<i>Análises realizadas às soluções do estudo</i>	32
RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
A- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLVENTE N,N-DIMETILACETAMIDA	37
<i>Concentração de ácido acético e de N,N-dimetilamina</i>	37
<i>Concentração de água</i>	38
<i>Concentração de N,N-dimetilformamida</i>	38
<i>Concentração de Ferro</i>	39
<i>Índice de Refração</i>	40
<i>Cor APHA</i>	40
B- MONITORIZAÇÃO DE EXPOSIÇÃO DO OPERADOR A EMISSÕES GASOSAS	41
<i>N,N-dimetilacetamida</i>	41
<i>Acrilonitrilo e Acetato de Vinilo</i>	50
C- MITIGAÇÃO DO ACRILONITRILLO NO EFLUENTE LÍQUIDO	54
<i>Escolha das concentrações de bissulfito de sódio para mitigação</i>	54
<i>Ensaio de mitigação de solução com 1000 ppm de acrilonitrilo</i>	56
<i>Ensaio de mitigação de solução com 600 ppm de acrilonitrilo</i>	60
<i>Ensaio de mitigação de solução com 300 ppm de acrilonitrilo</i>	63
<i>Comparação dos ensaios</i>	65
<i>Otimização do processo de mitigação da fossa</i>	67
CONCLUSÕES	71
PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO	73
BIBLIOGRAFIA	75
ANEXO I	79
ANEXO II	83
ANEXO III	85
ANEXO IV	97

Índice de Figuras

Figura 1 – Maiores produtores de fibra acrílica fora da China ⁸	2
Figura 2 – Perímetro industrial da FSIPE e a Central de Cogeração do Barreiro ¹⁶	3
Figura 3 – Diagrama do processo de produção da FISIPE ²	4
Figura 4 – Ilustração de um Spinneret ²³	8
Figura 5 – Flowsheet típico de um processo em suspensão aquosa ⁸	12
Figura 6 – Flowsheet típico de um processo em solução ⁸	12
Figura 7 – Ilustração da tecnologia Dry-spinning ⁸	13
Figura 8 – Ilustração da tecnologia Wet-spinning ²³	14
Figura 9 – Vias metabólicas do acrilonitrilo no corpo humano ²⁵	15
Figura 10 – Representação de amostragem pessoal contínua ⁴¹	20
Figura 11 – a) Lavador de gases; b) Cápsula ⁴⁰	21
Figura 12 – Principais locais de evaporação do solvente ²³	25
Figura 13 – Retas de influência do CQO da solução	33
Figura 14 – Concentração de ácido acético nas soluções analisadas	37
Figura 15 – Concentração de água nas soluções analisadas	38
Figura 16 – Concentração de N,N-dimetilformamida nas soluções analisadas	39
Figura 17 – Índice de refração das soluções analisadas	40
Figura 18 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na sala de controlo da área DP	41
Figura 19 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida durante funcionamento normal dos filtros	42
Figura 20 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida durante a mudança dos panos.....	42
Figura 21 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida no painel da área SP	43
Figura 22 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na sala de jets da área SP	44
Figura 23 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na zona de preparação de dispersões de pigmento.....	45
Figura 24 – Sistema de ventilação e exaustão do corredor. (adaptado ⁵¹).....	46
Figura 25 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida nos corredores das máquinas de spinning	46
Figura 26 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida nos corredores das máquinas de spinning, sem amostra 9	47
Figura 27 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida no pan-dryer em rotina.....	48
Figura 28 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida no pan-dryer durante abertura.....	49
Figura 29 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na instalação piloto	50
Figura 30 – Variação da concentração de acrilonitrilo no teste, usando a concentração estequiométrica de bissulfito de sódio	55
Figura 31 – Variação da concentração de acrilonitrilo no teste, usando 5 e 12 vezes concentração estequiométrica de CD	55
Figura 32 – Variação da concentração de acrilonitrilo no primeiro ensaio.....	57
Figura 33 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD3 e o da curva ajustada.....	58
Figura 34 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD1 e o da curva ajustada.....	58
Figura 35 – Compilação de todas as curvas ajustadas do primeiro ensaio.....	59
Figura 36 – Resumo da razão de mitigação das soluções do primeiro ensaio	60
Figura 37 – Variação da concentração de acrilonitrilo no segundo ensaio	61
Figura 38 – Compilação de todas as curvas ajustadas do segundo ensaio	61

Figura 39 – Resumo da razão de mitigação das soluções do segundo ensaio	62
Figura 40 – Variação da concentração de acrilonitrilo no terceiro ensaio	63
Figura 41 – Compilação de todas as curvas ajustadas do terceiro ensaio	64
Figura 42 – Resumo da razão de mitigação das soluções do terceiro ensaio	65
Figura 43 – Resumo do tempo de mitigação e carência química de oxigênio dos vários testes nos diferentes ensaios.....	66
Figura 44 – Compilação das vias de mitigação no estudo de mitigação de acrilonitrilo no efluente líquido.....	66
Figura 45 – Layout da folha de cálculo.....	68
Figura 46 – Tabela com compilação dos dados recolhidos no primeiro ensaio	69
Figura 47 – Cromatograma obtido na determinação de N,N-dimetilformamida, tempo de retenção a sublinhado a amarelo.	79
Figura 48 – Cromatograma obtido, tempo de retenção do Acetato de Vinilo e Acrilonitrilo 1,735 min e 2,575 min respetivamente	80
Figura 49 – Cromatograma obtido na determinação de acrilonitrilo.	80
Figura 50 – Cromatograma obtido na solução padrão com concentração de 100 ppm de AAP .	81
Figura 51 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD1 e valores da curva ajustada.	97
Figura 52 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD3 e valores da curva ajustada.	98
Figura 53 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD5 e valores da curva ajustada.	99
Figura 54 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD7 e valores da curva ajustada.	100
Figura 55 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD9 e valores da curva ajustada.	101
Figura 56 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD12 e valores da curva ajustada. ...	102
Figura 57 – Valores experimentais da solução 600AN/CD1 e valores da curva ajustada.	103
Figura 58 – Valores experimentais da solução 600AN/CD3 e valores da curva ajustada.	104
Figura 59 – Valores experimentais da solução 600AN/CD5 e valores da curva ajustada.	105
Figura 60 – Valores experimentais da solução 600AN/CD7 e valores da curva ajustada.	106
Figura 61 – Valores experimentais da solução 600AN/CD9 e valores da curva ajustada.	107
Figura 62 – Valores experimentais da solução 600AN/CD12 e valores da curva ajustada.	108
Figura 63 – Valores experimentais da solução 300AN/CD1 e valores da curva ajustada.	109
Figura 64 – Valores experimentais da solução 300AN/CD3 e valores da curva ajustada.	110
Figura 65 – Valores experimentais da solução 300AN/CD5 e valores da curva ajustada.	111
Figura 66 – Valores experimentais da solução 300AN/CD7 e valores da curva ajustada.	112
Figura 67 – Valores experimentais da solução 300AN/CD9 e valores da curva ajustada.	113
Figura 68 – Valores experimentais da solução 300AN/CD12 e valores da curva ajustada.	114

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades do acrilonitrilo ^{25,26}	14
Tabela 2 – Propriedades do acetato de vinilo ³¹	16
Tabela 3 – Propriedades da N,N-dimetilacetamida ³⁵	17
Tabela 4 – Especificação comercial e técnica para N,N-dimetilacetamida adquirida a um fornecedor	17
Tabela 5 – Especificação técnica para o solvente recuperado na área SR	24
Tabela 6 – Propriedades do Acrylonitrile adduct product ⁴⁷	26
Tabela 7 – Concentração de estequiometria.....	32
Tabela 8 – Concentração de N,N-dimetilamina nas soluções analisadas.....	37
Tabela 9 – Concentração de ferro nas soluções analisadas	39
Tabela 10 – Valor de Cor APHA obtido nas soluções analisadas.....	40
Tabela 11 – Médias das concentrações medidas em cada corredor	47
Tabela 12 – Médias das concentrações medidas para cada estado das portas.....	48
Tabela 13 – Estado dos resíduos de sólidos removidos no pan-dryer	49
Tabela 14 – Concentração no ar de acetato de vinilo e acrilonitrilo na sala de controlo	51
Tabela 15 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor dos reatores L3 ..	52
Tabela 16 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor do peletizador L352	
Tabela 17 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor do filtro rotativo P2	53
Tabela 18 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor do peletizador P253	
Tabela 19 – Massas de meta-bissulfito de sódio colocadas em cada uma das soluções do primeiro ensaio.....	56
Tabela 20 – Resumo resultados obtidos das análises efetuadas nas soluções do primeiro ensaio	59
Tabela 21 – Massas de metabissulfito de sódio colocadas em cada uma das soluções do segundo ensaio.....	60
Tabela 22 – Resumo resultados obtidos das análises efetuados nas soluções do segundo ensaio	62
Tabela 23 – Massas de meta-bissulfito de sódio colocadas em cada uma das soluções do terceiro ensaio.....	63
Tabela 24 – Resumo resultados obtidos das análises efetuadas nas soluções do terceiro ensaio	
Tabela 25 – Escolha do caudal mínimo para cada concentração	68
Tabela 26 – Dados das amostras realizadas na Sala de Controlo da área DP	85
Tabela 27 – Dados das amostras realizadas durante a operação de rotina nos Filtros da área DP	86
Tabela 28 – Dados das amostras realizadas durante a operação de mudança de panos nos Filtros da área DP	86
Tabela 29 – Dados das amostras realizadas no Painel de Spinning da área SP	87
Tabela 30 – Dados das amostras realizadas na Sala de Jet da área SP.....	88
Tabela 31 – Dados das amostras realizadas na zona de Preparação de dispersões de pigmentos da área SP.....	89
Tabela 32 – Dados das amostras realizadas nos Corredores das máquinas de Spinning da área SP	90

Tabela 33 – Dados das amostras realizadas durante a operação de rotina do Pan-Dryer da área DP.....	94
Tabela 34 – Dados das amostras realizadas durante a operação de abertura do Pan-Dryer da área DP.....	94
Tabela 35 – Dados das amostras realizadas durante a operação de arranque da Máquina de Spinning da Instalação Piloto.....	95
Tabela 36 – Dados das amostras realizadas durante a operação de rotina da Máquina de Spinning da Instalação Piloto.....	95
Tabela 37 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD1.....	97
Tabela 38 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD3.....	98
Tabela 39 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD5.....	99
Tabela 40 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD7.....	100
Tabela 41 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD9.....	101
Tabela 42 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD12.....	102
Tabela 43 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD1.....	103
Tabela 44 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD3.....	104
Tabela 45 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD5.....	105
Tabela 46 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD7.....	106
Tabela 47 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD9.....	107
Tabela 48 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD12.....	108
Tabela 49 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD1.....	109
Tabela 50 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD3.....	110
Tabela 51 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD5.....	111
Tabela 52 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD7.....	112
Tabela 53 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD9.....	113
Tabela 54 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD12.....	114

Listas de acrónimos

AAP – *Acrylonitrile adduct product*

AC – Ácido acético

AN – Acrilonitrilo

AV – Acetato de vinilo

CEE – Comunidade Económica Europeia

CQO – Carência química de oxigénio

CUF – Companhia União Fabril

DIW – Água desionizada

DMF – N,N-Dimetilformamida

DMSO – Sulfóxido de dimetilo

EDP – Energias de Portugal

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FID – *Flame ionization detector*

HS – Ácido sulfúrico

IARC – *International Agency for Research on Cancer*

MB – Mistura de monómeros

MS – *Monomer Stripping Column*

NIOSH – *US National Institute for Occupational Safety and Health*

OSHA – *Occupational Safety and Health Administration*

SCOEL – *Scientific Committee on Occupational Exposure Limits*

SEP – Sistema Elétrico Público

SPM – Máquina de *Spinning*

SS – *Slurry Stripping Column*

TTT – Tow to Top

TW – Água de arrefecimento

WW – Esgoto

FISIPE

História

A FISIPE é uma empresa produtora de fibras acrílicas na Europa com uma fábrica localizada no Lavradio, Portugal, desde 1976¹. A empresa surgiu em setembro de 1973 através de uma *joint-venture* da Companhia União Fabril (CUF) e o grupo japonês Mitsubishi². A experiência do mercado têxtil português e a avançada tecnologia nipónica geraram uma forte empresa de indústria química ao serviço do sector têxtil.

Devido às sequelas da revolução dos cravos³, em 1974, a FISIPE acabou por ter um início de vida bastante envolto⁴. Em antecipação à entrada de Portugal na Comunidade Económica Europeia (CEE) e à gradual, mas promissora, expansão do mercado nacional, a capacidade da instalação fabril foi aumentada, de 12,5 mil para 23 mil toneladas de fibra acrílica por ano, em 1980². Através desta expansão foi possível começar a produzir fibras acrílicas “especiais”, com melhores características físicas e químicas que permitiram novos tipos de aplicações e mercados.

Em 1989 foi realizado um *revamping* global à unidade fabril que aumentou, numa primeira fase, a capacidade para 36 mil toneladas de fibra acrílica por ano². Este aumento permitiu à fábrica ter maior margem de manobra comercial, conseguindo responder a um mercado de exportação fortemente exigente em termos de qualidade.

Por volta de 1997, na sequência da privatização da Quimigal, a FISIPE passou a ser detida em 52% pela CUF, nesta altura gerida, novamente, pelo grupo José de Mello². Numa segunda fase e de forma a combater a elevada concorrência, motivada pela estagnação no consumo mundial de fibras acrílicas, a FISIPE inaugura uma unidade Piloto que permitiu criar e melhorar tecnologias, seguindo a sua própria via de desenvolvimento.

No início do novo milénio, a FISIPE, adquiriu duas fábricas na Europa, iniciando, desta forma, a sua expansão internacional. No último trimestre de 2000 foi criada a FISIPE Hungria, através da aquisição de uma fábrica de conversão Tow to Top (TTT), permitindo a entrada da FISIPE no mercado da Europa de Leste^{2,5}. A outra unidade fabril, localizada em Barcelona, foi adquirida através de um acordo com a empresa *Acordis International BV*, em dezembro do mesmo ano^{6,7}. Apesar do aumento da capacidade de produção de fibras acrílicas na Ásia, passando a deter 46% da capacidade mundial⁸, em 2003 a FISIPE investiu na unidade do Lavradio aumentando a capacidade desta fábrica pela terceira vez para 55 mil toneladas de fibra acrílica por ano². Agregando esta capacidade às das duas unidades de produção de fibras acrílicas adquiridas, a FISIPE entrou para o grupo das dez empresas com maior capacidade fora do território chinês, como se pode verificar na Figura 1, sendo que as barras pretas representam a capacidade em 1993, enquanto as brancas a capacidade em 2003.

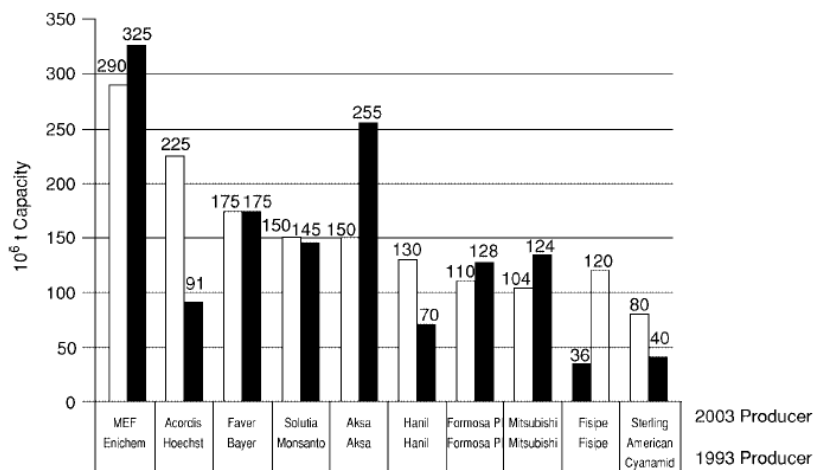


Figura 1 – Maiores produtores de fibra acrílica fora da China ⁸

Apenas 4 anos após a aquisição da fábrica localizada em Barcelona, a FISIFE encerrou-a devido a uma diminuição de 30% do mercado europeu de fibra de acrílica^{9,10}. A unidade de Barcelona acumulou perdas líquidas na ordem dos 12 milhões de euros¹⁰. Da mesma forma, o fraco desempenho do mercado de leste levou a resultados negativos¹¹, forçando o encerramento da unidade na Hungria, em 2005^{12,2,13}.

Em setembro de 2005, face às dificuldades que a empresa atravessava, o grupo CUF decidiu vender e encerrar a FISIFE, visto que o negócio das fibras já não se enquadrava na sua estratégia¹⁴. Foi então realizado um *Management buy out* (MBO) por três altos quadros da CUF: João Dotti, João Castro Pereira e José Miguel Contreiras¹⁵. O MBO foi realizado sobre a Negofor que detinha 84,06% do capital da FISIFE, iniciando assim um novo capítulo na história da FISIFE.

Com o crescimento acentuado do mercado asiático em relação ao declínio do mercado europeu, muitas empresas europeias foram encerradas⁸. De forma a evitar o mesmo destino, a nova Administração da FISIFE mudou a estratégia da empresa. Foram realizados fortes investimentos na inovação e desenvolvimento, sendo criadas oportunidades de fornecer ao mercado produtos mais diversificados e de maior valor acrescentado, aumentando assim os lucros num mercado extremamente competitivo². Parte das fibras desenvolvidas, posteriormente à alteração de estratégia, foram para aplicações técnicas fora do tradicional sector têxtil.

Na sequência dos estudos de I&DT, iniciados em 2006, com vista ao desenvolvimento de precursores de fibras de carbono e na sequência da aprovação de um projeto QREN visando o desenvolvimento à escala piloto de fibras de carbono em Portugal, a FISIFE assinou em 2008 um protocolo com a *Harper Internacional*. Tratou-se da primeira instalação piloto integrada construída pela *Harper Internacional*. Os fornos de oxidação foram inclusivamente os primeiros construídos pela *Harper Internacional*, uma vez que esta empresa operava até à data no mercado exclusivamente como fabricante de fornos de carbonização. Tratou-se assim de um desenvolvimento conjunto benéfico para ambas as empresas²

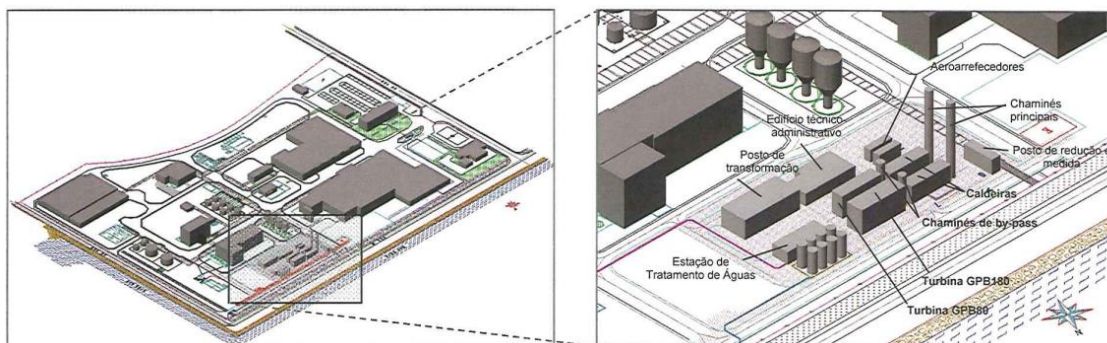


Figura 2 – Perímetro industrial da FISIFE e a Central de Cogeração do Barreiro¹⁶

Após a Energias de Portugal (EDP) ter encerrado a Central Termoelétrica do Barreiro, que fornecia o vapor necessário para as operações fabris da FISIFE, foi constituída a Fisigen. Esta é detida em 51% pela EDP e 49% pela FISIFE². Esta nova central utiliza gás natural como combustível e ficou implementada numa parcela de terreno dentro do perímetro da FISIFE¹⁶. Todo o vapor produzido pela central de cogeração é vendido à FISIFE, enquanto a energia elétrica é vendida ao Sistema Elétrico Público (SEP).

Em julho de 2010, assim que a nova instalação piloto entrou em funcionamento, a FISIFE iniciou os testes aos vários precursores de fibra de carbono desenvolvidos desde 2006 por conversão em fibras de carbono. Com o objetivo de introdução no mercado dos precursores em desenvolvimento foi abordado como potencial cliente o Grupo SGL – *The Carbon Company*. Na sequência de estudos de otimização conjuntos bem sucedidos, em março de 2012, o Grupo SGL – *The Carbon Company* adquiriu 86% do capital da FISIFE¹⁷, com o objetivo de realizar uma integração para montante da sua cadeia produtiva na área das fibras de carbono. Até ao final desse ano o grupo SGL lançou uma OPA sobre o restante capital, adquirindo na totalidade a FISIFE^{2,18}. Adquirir a FISIFE foi um passo muito relevante na estabilidade da estrutura do grupo SGL, pois tornou possível ter fabrico próprio da matéria-prima, uma vez que se tratava de um dos poucos fabricantes de fibras de carbono que adquiria os precursores a fornecedores externos.

Nos dias de hoje, a FISIFE é uma empresa que exporta 99% da sua produção para todo o mundo em mais de 40 países¹⁹, devido ao facto da indústria têxtil portuguesa quase ter desaparecido. Na atualidade, a estratégia da FISIFE reside na qualidade e sofisticação dos produtos produzidos e não na quantidade, com o objetivo de aumentar a produção de fibras de maior valor acrescentado, como é o caso das fibras técnicas.

A FISIFE comercializa, para o exterior, isto é, para fora do grupo SGL, 4 tipos de fibra acrílica: fibra crua, fibra pigmentada, fibra tinta gel *dyed* e ainda fibras técnicas². A maior consumidora de fibras é a indústria têxtil, seguindo-se a indústria de construção civil e a de componentes automóveis, sendo que nestas últimas as fibras precursoras representam quase a totalidade do consumo.

Tecnologia

A tecnologia utilizada na produção de fibra acrílica é a *Wet Spun*, a qual foi licenciada pela Monsanto ao Grupo Mitsubishi e consequentemente à FISIFE. Esta tecnologia é bastante superior às existentes na produção de fibra acrílica e permite à unidade industrial ser flexível produzindo uma vasta gama de produtos. Desta forma, conseguem-se atingir os mais elevados padrões de qualidade nos diversos produtos e ainda ter uma boa *performance* energética e ambiental¹⁹.

A tecnologia *Wet Spun*, consiste em extrudir o polímero através de uma solução. Este processo requer a utilização de um solvente, no caso da FISIFE, a N,N-dimetilacetamida. A descrição detalhada desta tecnologia e de outras concorrentes será explicitado à *posteriori* no capítulo “Fibra Acrílica”.

A unidade industrial da FISIFE está dividida em várias áreas ou secções, onde são realizadas operações específicas do processo, como é possível verificar na Figura 3 – Diagrama do processo de produção da Figura 3. Esta abordagem permite otimizar e integrar o processo de produção.

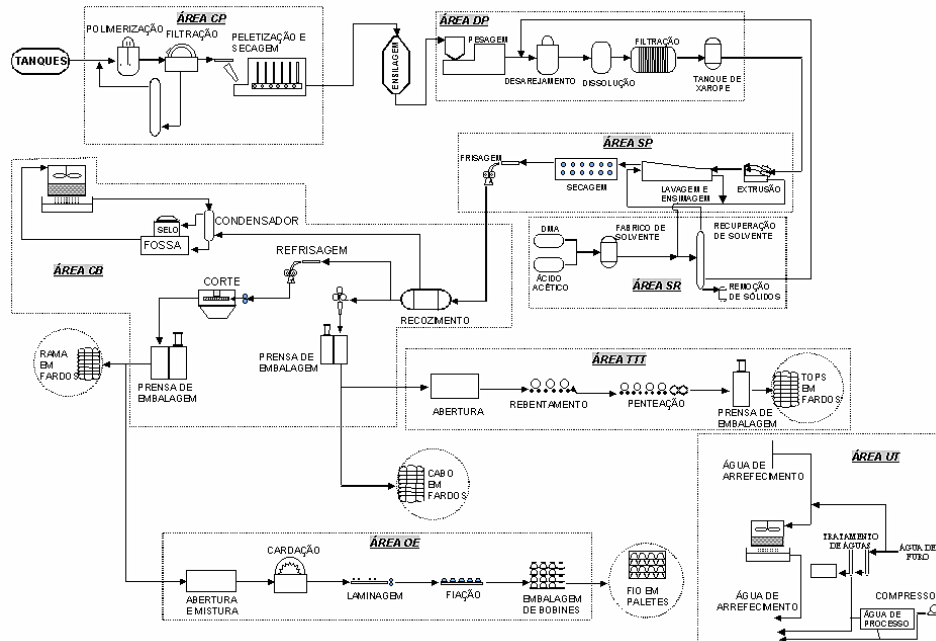


Figura 3 – Diagrama do processo de produção da FISIFE²

Segue-se uma breve explicação de cada área da unidade fabril²⁰. Algumas serão apresentadas de uma forma mais resumida e outras mais alongada, consoante o seu impacto neste trabalho²⁰.

Parque de tanques (TF – *Tank Farm*)

Nesta área são armazenados todos os compostos utilizados no processo: matérias-primas, solventes e outros reagentes. São exemplos destes o Acrilonitrilo (AN) e Acetato de Vinilo (AV), a N,N-dimetilacetamida e o Ácido Acético (AC), respetivamente.

Todos os compostos referidos anteriormente são abastecidos através de camiões cisterna, com exceção do AN. Este é transportado por via marítima, por meio de *Pipeline* do terminal logístico de Porto do Barreiro para a unidade da FISIFE.

Polimerização Contínua (CP – *Continuous polymerization*)

Na área de polimerização contínua realizam-se várias operações unitárias: reação de polimerização em dispersão aquosa, filtração, secagem e peletização do polímero, bem como a recuperação dos monómeros que não reagiram.

A reação de polimerização realiza-se num reator CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*), onde se mantêm as condições reacionais constantes, alcançando-se uma conversão superior a 80%.

De forma a não sobrecarregar o sistema de arrefecimentos nas camisas, as soluções de entrada no reator, DIW2 e mistura de monómeros (MB), são arrefecidas num permutador.

A suspensão de polímero, que se obtém no reator, é retirada por uma tubagem de descarga transbordando do reator para o *Direct Slurry Feed*. Após o transbordo, enquanto a

suspensão se encontra na tubagem de descarga, esta é injetada continuamente com uma Solução de Inibidor (ST).

Após o *Direct Slurry Feed*, a suspensão é bombeada para uma Coluna de *stripping*, a *Slurry Stripping Column* (SS), onde são separados da suspensão todos os monómeros que não reagiram. A coluna SS funciona sob vácuo parcial no topo, facilitando a separação, e é constituída de nove pratos. A alimentação da coluna acontece no prato de nível sete. De forma a evitar incrustações da suspensão nas paredes da mesma, esta possui chuveiros que injetam DIW2 com bastante pressão.

A suspensão que se obtém da coluna SS é então remetida para o Tanque de Segunda Suspensão onde é misturada com uma solução de um agente tensioativo que vai permitir, na operação de peletização, a formação de *pellets* com o tamanho desejado. Apesar do Tanque de Segunda Suspensão ser mantido sob agitação, para evitar deposição do polímero, é necessário bombear intermitentemente a suspensão com um caudal em excesso para o Filtro Rotativo de vácuo de tambor, retornando então o excedente ao Tanque de Segunda Suspensão. Assim, reduzindo o tempo de residência da suspensão no tanque e mantendo sempre a suspensão em movimento é possível impedir qualquer deposição de polímero no tanque.

No Filtro Rotativo de vácuo de tambor, a suspensão de polímero é filtrada, lavando e separando o polímero da solução aquosa. Este, trabalha sob vácuo de forma a assegurar maior eficiência. O bolo de polímero formado nas paredes do tambor rotativo é então lavado com DIW1. Posteriormente, o bolo de polímero atravessa um raspador aluindo num parafuso sem fim, sendo transportado, de forma mecânica, para o peletizador.

Para se alcançar uma secagem eficaz, sem degradar o polímero, é necessário transformar o bolo de polímero em *pellets*, aumentando a porosidade do leito e evitando a formação de poeiras no secador. O peletizador comprime o bolo até que este seja extrudido em forma de *pellets* através de um prato furado, *die*. Este fenómeno ocorre devido ao fracionamento da massa extrudida por ação do próprio peso. Os *pellets*, depois de extrudidos, caem sobre um tapete dotado de movimento oscilatório vertical, de forma a transportá-los segundo uma distribuição uniforme, até ao secador.

O secador é constituído por secções com condições de temperatura diferentes e o tapete passa por estas secando o polímero. O tempo de residência do polímero no secador é ajustável, através da velocidade do tapete e da temperatura do ar em cada secção. O ar é aquecido numa bateria de pré-aquecedores até um coletor comum de onde segue para cada secção. À entrada de cada secção existe uma serpentina de aquecimento, esta garante que o ar é pré aquecido à temperatura característica da secção.

Os *pellets* previamente secos são conduzidos a dois silos balança, onde é registada e controlada a quantidade de polímero produzido. Depois de registados, os *pellets* são enviados para um moinho de martelos, onde se efetua a sua moagem, facilitando futuramente tanto o seu transporte para os silos de armazenamento, por transporte pneumático, bem como a produção de xarope. Os silos de armazenamento funcionam com atmosfera inertizada devido ao risco de explosão.

De forma a garantir a viabilidade do processo numa perspetiva económica é necessário recuperar o máximo de monómeros AN e AV que não reagiram. Por um lado, todos os monómeros que saem no topo da coluna SS são condensados e enviados novamente para o tanque de preparação de MB. Por outro lado, todos os monómeros e aditivos presentes nas águas de lavagem e filtragem são enviados para outra coluna de *stripping*, a *Monomer Stripping Column* (MS). A cauda da coluna é enviada para o esgoto (WW), enquanto os vapores, onde se encontram os monómeros que não reagiram, são enviados de volta para a coluna SS.

Quando os valores de AN na solução da cauda de coluna são muito elevados, o caudal é desviado para uma fossa, onde se procede a destruição do AN utilizando CD, devido à sua

toxicidade para o meio ambiente e para o homem. Assim que, a concentração de AN na fossa atingir o valor de vinte partes por milhão (ppm), a fossa começa a ser gradualmente descarregada no efluente final que irá para a Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) do Barreiro-Moita, propriedade do Sistema Integrado Multimunicipal de Águas Residuais da Península de Setúbal (Simarsul).

Parque de silos (PS – *Polymer Storage*)

Esta área é composta por cinco silos de armazenamento de polímero, quatro destes com uma capacidade de armazenamento de 340 toneladas e utilizados para armazenar o polímero produzido com a qualidade desejada, também denominado de polímero de Grau A. O quinto silo, mais pequeno, com uma capacidade de 80 toneladas é utilizado para armazenar o polímero com qualidade inferior, polímero de Grau B. Denote-se que, cada silo está equipado com um ciclone no topo para separar o pó de polímero com menor granulometria da massa de ar, resultante do transporte pneumático.

De forma a manter a qualidade do xarope produzido, é utilizada uma mistura de polímero resultante de uma combinação dos polímeros dos vários silos.

Preparação de Xarope (DP – *Dope Preparation*)

A área do DP é a área responsável por todas as operações relacionadas com a preparação do xarope, para que o polímero possa ser extrudido na forma de fibra acrílica. Estas operações são, resumidamente, mistura do polímero com o solvente, desarejamento da suspensão resultante da mistura, produção de xarope e, por último, filtração.

O polímero após ser transportado pneumáticamente até ao DP dos silos do PS, é armazenado num silo tampão, onde posteriormente é pesado num sistema de balanças e enviado continuamente para o *CR Jet*. O silo tampão necessita de trabalhar a uma atmosfera inerte, de forma a evitar o risco de explosão, derivado do estado pulverizado do polímero. Esta atmosfera inerte é obtida através de uma válvula que regula o caudal de entrada de gás inerte, não permitindo concentrações superiores a 13% de oxigénio na mistura gasosa.

O *CR jet* é o equipamento antes do Tanque de Suspensão, que molha, através de chuveiros, o polímero com solvente frio formando uma suspensão uniforme. Ao molhar-se primeiro o polímero com o solvente, evita-se a formação de grandes grânulos ou *mamákos* no Tanque de Suspensão.

Antes do processo de dissolução do polímero no solvente, é necessário realizar o seu arejamento no Tanque de Desaerificação. A suspensão ao escorrer lentamente nas calhas inclinadas do Tanque de Desaerificação, possibilita a remoção de todas as bolhas de ar. Todo este processo é efetuado com solvente frio, como referido anteriormente. A esta temperatura retarda-se ao máximo a cinética de dissolução do polímero, evitando que a solução fique muito densa, tornando mais eficaz o processo de arejamento.

A suspensão já arejada é bombeada para dois permutadores em série, um pré-aquecedor e um aquecedor. À medida que a suspensão passa pelos permutadores dissolve-se, produzindo o xarope. Para se controlar a temperatura de saída deste, controla-se o caudal de entrada de vapor nos permutadores, que relacionando com o valor de pressão de entrada de suspensão no permutador, permite por sua vez verificar e controlar toda operação. Isto porque, através do valor de pressão da suspensão de entrada no permutador é possível ter uma indicação do estado de viscosidade do xarope.

Após o xarope ter sido produzido, este segue para a operação de filtração. Esta operação permite retirar todos os grânulos de polímero, que apesar de todo o tratamento efetuado, não se dissolveram na N,N-Dimetilacetamida. Estes grânulos têm de ser retirados para evitar entupimentos nas fieiras (*spinnerets*) das máquinas de *spinning*. Os filtros utilizados são do tipo prensa e estão montados de forma paralela, para facilitar a filtração da solução de xarope. Estes têm de estar apetrechados com uma série de placas aquecidas a vapor, diminuindo a viscosidade

do xarope. Quando o diferencial de pressão entre a pressão de entrada e de saída for muito elevado, é necessário realizar a troca dos panos dos filtros. Após a substituição dos panos dos filtros, este necessita de ficar a funcionar a caudal reduzido, com o objetivo de formar uma camada, sobre o pano, de polímero não dissolvido, que vai, a longo prazo, aumentar a capacidade de retenção do filtro. Este momento denomina-se de fase de envelhecimento.

O xarope já filtrado é bombeado para os Tanques de *Spin*, onde fica retido até ser expedido para as máquinas de *spinning*. O xarope sobe por uma tubagem colocada na parte inferior do tanque, saindo de forma lenta e controlada no topo desta e escoando por gravidade ao longo das suas paredes, evitando assim a incorporação de bolhas de ar resultantes da sua queda livre.

Todas as bombas desta área são de carretos de velocidade variável devido às elevadas perdas de carga, causadas pela deslocação de fluidos com elevada viscosidade nas tubagens. Os equipamentos onde há maior perda de carga são os permutadores e filtros de prensa.

Todos os tanques de armazenamento intermédio de xarope têm de ter uma atmosfera inerte, não só pelo risco de explosão, mas porque o xarope em contacto com ar começa a amarelecer, obrigando depois a um ajuste nas cores usadas no tingimento da fibra produzida.

Extrusão (SP – Spinning)

Na área de *Spinning* ocorre a extrusão e conseqüentemente a coagulação do xarope produzido na área DP. Depois de ser sujeito às operações de lavagem, estiramento, secagem e frisagem vai dar origem a um produto intermédio da indústria de produção de fibra acrílica, chamado *Spun tow*.

Na FISIFE existem dez máquinas de *spinning* (SPM) preparadas para coagular o xarope, sendo que tecnologia varia entre algumas para produzir diferentes tipos de fibra acrílica.

O xarope na alimentação, de cada uma das SPMs, passa primeiro por um permutador tubular, devido à necessidade de ajustar a temperatura de entrada deste.

Note-se que o xarope antes de ser coagulado, na tuba de coagulação, passa através de um conjunto de filtração e extrusão. Este conjunto é composto por um filtro *candle*, para remover partículas de polímero não dissolvido presentes no xarope, uma rede filtrante, para remover partículas de menor dimensão e o próprio *spinneret*, através de cujos orifícios o xarope é extrudido em filamentos.

Os *spinnerets*, Figura 4, são placas de tântalo ou aço inox com pequenos orifícios na ordem das dezenas de milhar, não visíveis a olho humano, que estão imersas no banho de coagulação. Os orifícios dos *spinnerets* podem ter várias formas e dimensões dependendo da secção transversal dos filamentos que se pretende obter. Devido à importância de uniformização de todos os orifícios, estes só são obtidos através de processos especiais, que acabam por inflacionar o seu custo. O xarope após passar no *spinneret* é então extrudido num feixe de filamentos, que em contacto com o banho de coagulação, começa a solidificar. Este fenómeno acontece por difusão do solvente para a solução coagulante, solidificando o polímero presente no xarope em forma de filamentos. A convergência dos vários feixes de filamentos num rolo livre dá origem a uma fita de fibra acrílica. A velocidade de difusão do solvente para o banho de coagulação é um parâmetro atentamente controlado através de três variáveis: a concentração de solvente no banho de coagulação, a temperatura do xarope e, por último, a temperatura do banho. Outro parâmetro que é muito relevante é o *jet stretch*, ou seja, razão entre a velocidade do primeiro rolo e a velocidade do xarope, pois influencia diretamente as características da fibra produzida.

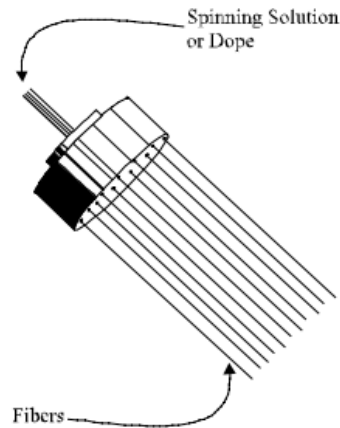


Figura 4 – Ilustração de um *Spinneret* ²³

Após, as fitas saírem do primeiro rolo estas ainda contêm grande quantidade de solvente, que é removido gradualmente na fase de lavagem. Cada SPM possui sete cubas de lavagem, as fitas são mergulhadas em água recuperada (RW) a temperatura elevada, tornando mais eficaz a difusão do solvente. O RW percorre as sete cubas de lavagem em contracorrente na SPM, ou seja, a concentração de solvente na RW à entrada de cada cuba é sempre inferior à concentração de solvente na fita, melhorando a eficácia da lavagem, sem aumentar desnecessariamente o consumo de RW. É necessária uma relação de compromisso entre o caudal de RW gasto e a concentração final de solvente no mesmo, pois quanto mais RW for usada, menor a concentração de solvente, mas maior o consumo energético na separação do solvente e da RW por destilação. Outra forma utilizada para aumentar a eficiência da lavagem é a colocação de barras antes e depois de cada tuba, evitando o cruzamento e alinhando os filamentos.

A rutura e libertação de filamentos é um efeito secundário indesejado nesta fase, devido a necessidade de criar estiramento nos filamentos que, apesar de todo o controlo, acaba por acontecer. É então necessário que todas as bombas que transportam a RW, entre as tubas, estejam equipadas com filtros para captarem os filamentos rompidos.

Depois de todo o solvente ser retirado da fibra é necessário aplicar, sobre as fitas, um acabamento. O tipo de acabamento colocado nos filamentos vai depender das características finais desejadas na fibra acrílica. A tecnologia da cuba de acabamento é similar à das cubas de lavagem, mas com o objetivo de passar os produtos da fase aquosa para o filamento.

Após a aplicação do acabamento, a fibra é passada por um conjunto de barras, para retirar alguns líquidos em excesso. A secagem definitiva da fibra é realizada nos rolos secadores. Estes são rolos motrizes com injeção de vapor no seu interior. Durante o processo de secagem ocorre um estiramento. Este é realizado já com a fibra seca, com o objetivo de criar fibras mais finas ou de elevada tenacidade. No final da secagem é necessário arrefecer a fibra para a operação de frisagem.

A frisagem é a última operação realizada no SP e tem como objetivo garantir a coesão dos filamentos que constituem o cabo, evitando a separação e desordem nas operações realizadas subsequentemente. Após a fibra ter sido sujeita à frisagem no *crimper*, esta é depositada por gravidade em contentores. O *crimper* é um equipamento composto por um par de rolos que transportam a fibra até uma caixa acumuladora. Por sua vez, esta garante a permanência da fibra, forçando formação de um frisado.

No caso de se produzir fibra com cor, existem duas tecnologias possíveis, tingimento ou pigmentada. Para a utilização de coloração através de pigmentos é necessário misturar o xarope com uma dispersão de pigmentos em solvente, previamente preparada antes da extrusão do

xarope. O tingimento é realizado ao longo da máquina de *spinning* após a coagulação do xarope numa cuba específica.

Corte e Embalagem (CB – *Cut and Baling*)

O *spun tow* produzido, na área SP, é recolhido em contentores com cerca de 300 quilogramas, onde é submetido ao processo de recozimento com o objetivo de melhorar as características físico-químicas da fibra final.

A operação de recozimento é efetuada em autoclave. Estes equipamentos têm forma cilíndrica de eixo horizontal e são equipados com sistemas de alimentação de vapor e de vácuo. O *spun tow* é sujeito a diferentes ciclos de vácuo. Estes consistem em dois momentos, sendo o primeiro onde é retirado todo o ar atmosférico do autoclave atingido o vácuo, e o segundo onde é injetado vapor saturado. Desta forma, é possível assegurar uma penetração completa do vapor no *spun tow*.

Após a fase de recozimento, a fibra pode dar origem a três tipos de produtos: a rama, o cabo e o *top*. A rama idealmente tende a imitar melhor o algodão enquanto o *top* a lã.

Recuperação de solvente (SR – *Solvent Recovery*)

Na área de recuperação de solvente são realizadas três operações que permitem uma recuperação eficiente de solvente, mantendo todo o processo rentável. Os três processos consistem na separação do solvente da água (processo SR), produção de solvente (processo SM) e, por fim, remoção de sólidos acumulados no processo (processo de remoção de sólidos).

A área SR recebe em contínuo a corrente de uma solução aquosa de solvente, proveniente da área SP. Além de solvente, a solução contém outros contaminantes que necessitam de ser removidos, de forma a manter o solvente dentro das especificações. Os contaminantes podem tanto ser restos de polímero, como restos de fibra ou ainda produtos resultantes da hidrólise do solvente.

A recuperação do solvente presente na solução proveniente da área SP, é efetuada através de destilação, mais concretamente, em quatro colunas de destilação com um enchimento específico. As colunas são colocadas em série, com pressões de cabeça em redução sucessiva. Esta característica permite que seja possível usar a condensação dos vapores de cabeça para aquecer a coluna seguinte, reduzindo assim custos de utilidades.

A primeira coluna do processo SR, obtém uma solução de cauda de coluna com um teor em solvente de 50%, enquanto a segunda e terceira coluna obtêm soluções com teor de solvente de 60% e 80%, respetivamente. O condensado obtido partir do vapor da terceira coluna é armazenado nos tanques de RW, para mais tarde voltar ao processo.

A solução antes de chegar a última coluna do processo, é passada por permutadores e uma purga, aumentado a temperatura para cerca de 142°C. A solução vaporizada e com teor em sólidos controlado, entra na quarta coluna no oitavo andar. O vapor de cabeça da coluna é constituído por 0.28% em solvente, enquanto a cauda de coluna tem um teor de solvente de 99%.

Durante as operações de destilação, no processo SR, e de lavagem da fibra, na área SP, o solvente (N,N-dimetilacetamida) sofre hidrólise em Ácido Acético (AC) e N,N-dimetilamina (DMA). A DMA tem elevada volatilidade, sendo extraída então da solução no vapor de topo, enquanto o AC é uma impureza da solução de cauda da última coluna.

Como é necessário manter o solvente com um teor de AC inferior a 0,25% (m/m), a solução de solvente destilado é conduzida até duas colunas de *Stripping* de enchimento estruturado. Na cauda da primeira e da segunda colunas obtém-se uma solução com 23% (m/m) de AC e 77% (m/m) de solvente, que é enviada para o processo SM. O vapor de cabeça da segunda coluna é constituído por 99,9% de solvente e é enviada de volta para os tanques de armazenamento

de solvente. Apesar do AC ter um ponto de ebulição inferior ao do solvente, este é retirado pelas caudas de coluna, pois forma uma mistura azeotrópica.

As correntes que contêm AC e DMA são então conduzidas a um reator, onde se dá a reação de formação de CR. A reação processa-se a uma temperatura elevada e a uma pressão superior à pressão atmosférica. A temperatura do reator e o calor libertado na reação vaporizam o solvente produzido. O reator é aquecido a vapor saturado e os produtos vaporizados seguem para uma coluna de separação. Nesta coluna de separação, a DMA que não reagiu é recuperada no topo, sendo novamente introduzida no reator. O produto da cauda, solvente com teor residual em DMA, segue então novamente para a primeira coluna do processo SR, para se efetuar a recuperação do solvente.

A solução com 17% (m/m) de sólidos é enviada para um *Pan-dryer*, onde a solução é vaporizada e separada dos sólidos. Toda a operação de separação é realizada a vácuo, este é obtido através de um ejetor de três andares. Quando a concentração de sólidos é muito elevada dentro do equipamento, procede-se à sua remoção de forma manual, sendo retirados pela porta lateral e armazenados em tambores.

Fibra acrílica

Introdução

Existem três tipos de fibras produzidas industrialmente:

- i) As fibras naturais, obtidas diretamente da natureza como o algodão e a lã;
- ii) As fibras semissintéticas que são obtidas através da transformação química de uma matéria-prima natural como o *rayon* que provém da celulose;
- iii) As fibras sintéticas que são obtidas através da polimerização de monómeros em longas cadeias de polímeros, como a fibra acrílica e o *nylon*.

A fibra acrílica é produzida a partir da polimerização do monómero acrilonitrilo em poliacrilonitrilo (PAN). Como o homo-polímero de acrilonitrilo, ou seja, 100% de acrilonitrilo como monómero, é de complexa extrusão em fibra, na indústria são utilizadas misturas de outros monómeros na produção de PAN. Normalmente, a fibra acrílica comum, é composta por mais de 85% do monómero acrilonitrilo e é possível utilizar uma variedade colossal de diferentes co-monómeros, como acetato de vinilo, acrilato de metilo, *p*-estireno sulfonato de sódio, entre outros. O tipo de monómero utilizado na produção de PAN vai influenciar significativamente as características finais do produto. O co-monómero atualmente, mais utilizado industrialmente é o acetato de vinilo, por aumentar a dissolução do polímero nos solventes hoje utilizados, mantendo as características desejadas na fibra acrílica produzida.²¹

O acrilonitrilo foi pela primeira vez produzido pelo químico francês C. Monreau, em meados de 1880. Passados poucos anos, o mesmo químico, provou ser possível polimerizar o acrilonitrilo em PAN. Apesar do grande potencial, tal como as suas características e facilidade de produção, o polímero PAN não teve grande desenvolvimento industrial por ser um polímero termo-endurecível sem nenhum solvente conhecido, ou seja, um polímero que se degrada antes de ser possível a sua fusão.⁸

Devido ao pequeno custo de produção do polímero PAN, em 1940 algumas empresas americanas e germânicas iniciaram uma pesquisa intensiva do melhor solvente orgânico para a dissolução do polímero poliacrilonitrilo. Na Europa, a empresa *I.G. Farben* foi a primeira a encontrar um solvente, uma solução aquosa constituída por tiocianato de amónio. Pela mesma altura, nos Estados Unidos da América, a empresa *Du Pont* utilizou com sucesso a N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente para o PAN. Após estes acontecimentos, a corrida à primeira produção industrial de fibra acrílica com propósitos comerciais foi bastante feroz, tendo-se desenvolvido rapidamente dois métodos para a extrusão do polímero: *wet-spinning* e *dry-spinning*.²²

Apesar de, para a preparação o polímero PAN, qualquer processo radicalar ser eficiente, são utilizados principalmente dois processos de polimerização em suspensão aquosa ou em solução. O processo contínuo de produção de poliacrilonitrilo por suspensão aquosa é atualmente o mais utilizado industrialmente, apesar do processo em solução apresentar algumas lógicas vantagens, nomeadamente menos operações até a extrusão da fibra.⁸

A reação de polimerização em suspensão aquosa é realizada utilizando monómeros e iniciadores que são solúveis em água, enquanto o resultado da polimerização não o é, originando a referida suspensão. A suspensão é composta por massivos aglomerados de polímero que transbordam do reator, sendo posteriormente separados dos monómeros que não reagiram numa coluna. Após a separação, são filtrados, secados e armazenados em forma de *pellets*, antes de serem dissolvidos em solvente, para ser exequível a extrusão do mesmo. A Figura 5 ilustra o processo descrito anteriormente.²²

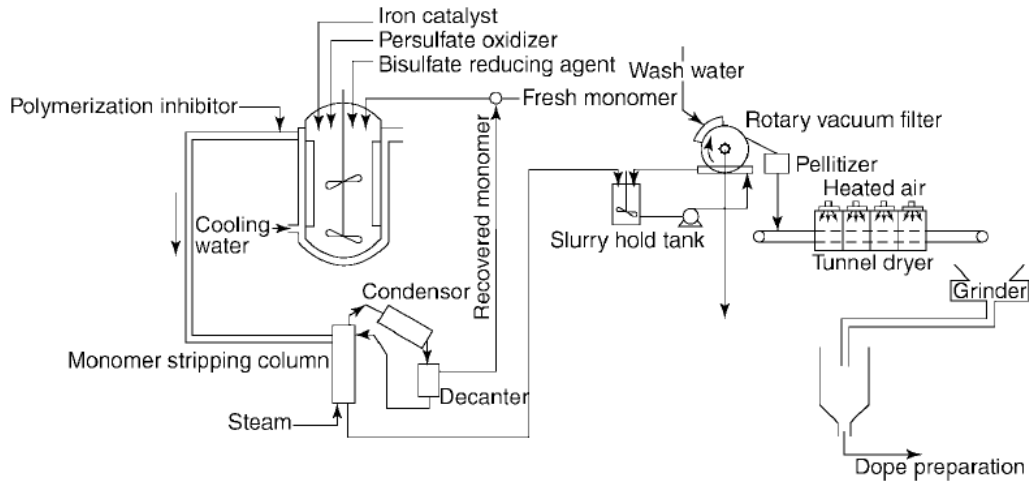


Figura 5 – Flowsheet típico de um processo em suspensão aquosa⁸

A reação de polimerização em solução é realizada numa solução homogénea utilizando um solvente do polímero. Atualmente, os solventes mais utilizados são: a N,N-dimetilformamida, o Sulfóxido de dimetilo (DMSO) e a N,N-dimetilacetamida. Como esta polimerização ocorre diretamente no solvente, pode ser enviada prontamente para a extrusão, evitando assim os passos de secagem, separação e peletização do processo em suspensão aquosa, como é possível observar na Figura 6. Repare-se que, normalmente, o processo em solução apresenta maiores tempos de residência.²²

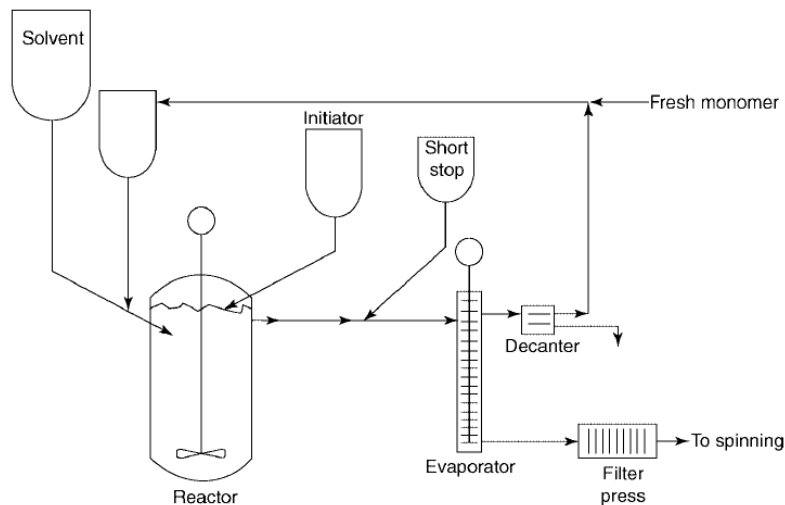


Figura 6 – Flowsheet típico de um processo em solução⁸

As fábricas que usam a polimerização em suspensão aquosa carecem da dissolução do polímero PAN produzido em solvente, formando um xarope. Na indústria, este processo pode ser efetuado utilizando solvente quente ou fresco. Ambas as tecnologias apresentam vantagens. Contudo, a utilização de solvente fresco é mais comum. Em ambos os casos, é essencial não só utilizar uma agitação vigorosa, no primeiro contacto entre o solvente e o polímero, mas também fazer passar o resultado da mistura num permutador, onde, a uma temperatura definida, o polímero se dissolve totalmente no solvente. Para evitar quebras na extrusão da fibra e entupimentos nos *spinnerets*, em ambos os processos é imprescindível desgaseificar, retirando as bolhas de ar, filtrar o xarope, retirando polímero que não se dissolveu.

O processo de transformação do xarope produzido em filamentos individuais leva à formação da fibra acrílica. Este processo denomina-se de extrusão da fibra. O xarope passa por *spinnerets*, onde de seguida o solvente é retirado, coagulando o polímero na forma de fibra. Como referido anteriormente existem duas grandes tecnologias, utilizadas na atualidade, para a extrusão da fibra: a tecnologia *wet-spinning* e a *dry-spinning*.²³

A tecnologia *dry-spinning* foi a primeira ser industrialmente utilizada. Em 1950, a empresa *Du Pont*, produziu a primeira fibra acrílica comercial, nomeada de *Orlon*. Esta tecnologia é exclusiva ao uso do solvente DMF e caracterizada por separar o solvente do polímero através da sua evaporação, após a passagem pelo *spinneret*. O xarope é aquecido por um gás inerte que promove a evaporação do solvente, coagulando o polímero na forma de saída do *spinneret*. O gás inerte encontra-se a uma temperatura bastante superior ao ponto de ebulição do solvente, por um lado, de forma a assegurar o sucesso da evaporação e, por outro lado, para evitar uma possível condensação do solvente. O solvente é então removido do equipamento pela corrente de gás inerte. Se a estrutura de exatidão for deficiente, é possível perder grandes quantidades de solvente para a atmosfera.^{8,23}

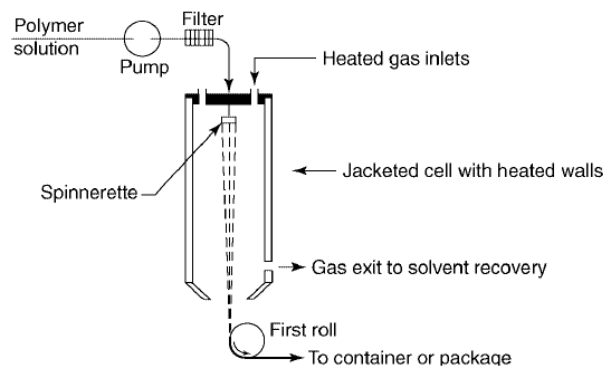


Figura 7 – Ilustração da tecnologia *Dry-spinning*⁸

A tecnologia *wet-spinning* é a mais utilizada, atualmente, na indústria porque permite a máxima recuperação de solvente, diminuindo os custos de produção, além da sua versatilidade, visto ser possível utilizar qualquer um dos três melhores solventes, do polímero: DMF, DMAc ou DMSO. Esta tecnologia difere da anterior, pela forma como o solvente e o polímero são separados. Em vez de evaporar o solvente, a tecnologia *wet-spinning* extrude o xarope numa solução constituída pela mistura do solvente utilizado na preparação do xarope e de um não-solvente para o polímero. Este não-solvente é, na maior parte das vezes, água. Como os solventes utilizados são muito compatíveis e o polímero não é solúvel em água, o solvente difunde do xarope para a água enquanto o polímero coagula, solidificando, como é possível verificar na Figura 8. A fibra passa em seguida por vários tanques de lavagem, de forma a retirar todo o solvente. Devido à elevada interação do solvente com a água, as perdas de solvente só ocorrem quando este evapora do banho de coagulação.²¹

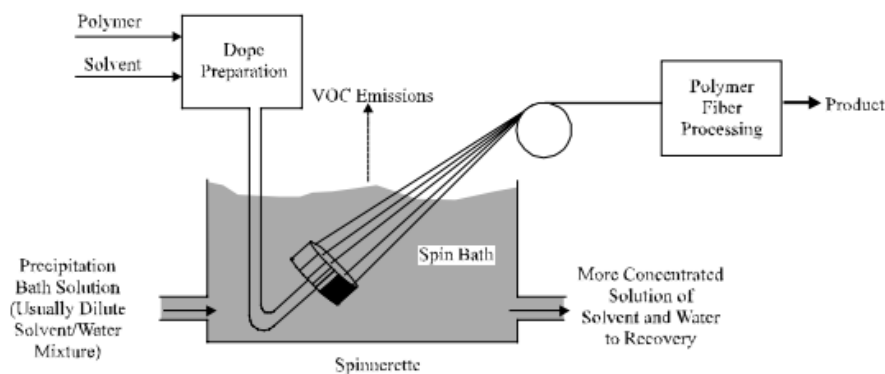


Figura 8 – Ilustração da tecnologia *Wet-spinning*²³

Em média por cada quilo de fibra produzida, um quilo de polímero é dissolvido em 5 quilos de solvente, independentemente da tecnologia usada para a extrusão da fibra. Portanto, para manter o processo economicamente viável, é necessária uma boa captação e posteriormente recuperação do solvente utilizado. Cerca de 94% do solvente pode ser recuperado. Devido às diferenças das tecnologias, tipicamente as fábricas que usam a tecnologia *wet-spinning* utilizam colunas de destilação, enquanto as que usam a tecnologia *dry-spinning* aplicam condensadores. A maioria das emissões do solvente para a atmosfera, ou seja, não recuperado, curiosamente concentram-se nas operações antes da extrusão, durante a preparação de xarope, após a extrusão, durante a lavagem da fibra e nos próprios processos de recuperação de solvente. Apesar da indústria de fibra acrílica representar 20% das indústrias que usam solventes orgânicos, é responsável por quase 94% das emissões de solventes orgânicos para a atmosfera.²³

Matérias-primas

Neste subcapítulo vão ser abordadas as matérias-primas utilizadas nas instalações da FISIFE, apesar da grande variedade de co-monomeros e solventes utilizados na indústria de produção de fibra acrílica. Tratando-se das matérias-primas para a produção de fibra acrílica, o monómero principal é o acrilonitrilo, o co-monomero é o acetato de vinilo e por último o solvente utilizado é a N,N-dimetilacetamida. Uma vez que no presente trabalho envolve estudos de caracterização de alguns destes produtos no ambiente fabril, será também apresentada referência ao seu impacto em termos de higiene e segurança no trabalho.

Acrilonitrilo

O acrilonitrilo é um composto químico líquido e transparente com a fórmula química C_3H_3N , podendo apresentar coloração amarela devido a impurezas²⁴. Este é um composto inflamável, bastante volátil à temperatura ambiente e apresenta um odor característico²⁵. A presença de uma ligação dupla e ainda de um grupo nitrilo torna-o bastante reativo, para uma variedade enorme de reações, tais como polimerização, halogenação e cianoetilação. Na Tabela 1 – Propriedades do acrilonitrilo estão aglomeradas algumas das suas propriedades.

Tabela 1 – Propriedades do acrilonitrilo^{25,26}

Nome IUPAC	<i>Prop-2-enitrile</i>
Massa molar	53,1 g/mol
Densidade	0,81 g/cm ³ a 25°C
Temperatura de ebulição	77,3°C
Temperatura de fusão	-82°C

A sua produção industrial ocorre através da reação entre o amoníaco e o propileno na presença de um catalisador, pelo processo da antiga *Standard Oil of Ohio Company* (SOHIO). O

acrilonitrilo é industrialmente na produção de poliacrilonitrilo, 1,3-butadieno e resinas de estireno-acrilonitrilo (SAN) e acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). A última aplicação representa mais do 50% dos seus usos.

Este monómero foi classificado como composto tóxico e potencialmente carcinogénico tipo 2B pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC), ou seja, de aumentar a possibilidade de originar um tumor cancerígeno, em estudos realizados em animais, apesar dos poucos estudos efetuados em humanos²⁵. A exposição do homem a este composto é muito limitada, visto não existirem evidências da sua formação na natureza. Portanto, só pessoas que trabalhem diretamente com o acrilonitrilo poderão sofrer dos seus riscos de exposição.^{26,27}

O acrilonitrilo pode ser metabolizado no corpo humano de duas formas distintas, por conjugação com a glutatona e por oxidação realizada pelo citocromo P450, e realizam-se no fígado. O produto do segundo caminho metabólico pode ser oxidado resultando na produção de cianeto no fígado, como é possível observar na Figura 9, proposta pela IARC em 1999.^{25,27}

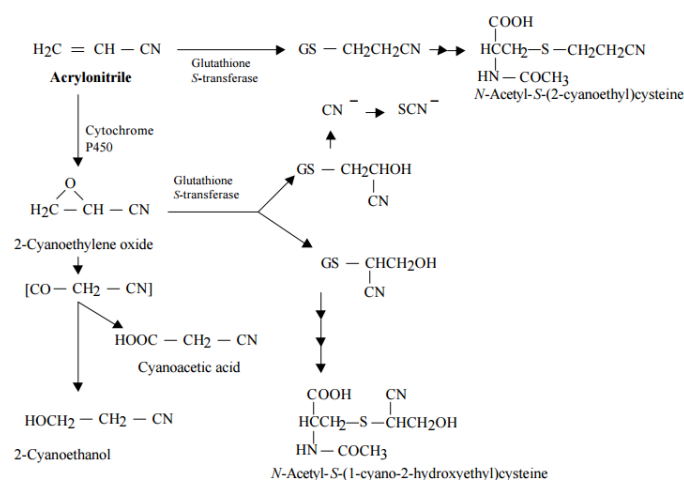


Figura 9 – Vias metabólicas do acrilonitrilo no corpo humano²⁵

Para os trabalhadores de fábricas que produzem ou usam o acrilonitrilo, as duas grandes fontes de exposição possíveis são inalação, devido a elevada volatilidade, e absorção cutânea ou ocular. O acrilonitrilo também é tóxico por ingestão, mas a possibilidade de tal acontecer no local de trabalho é ínfima. Devido à sua toxicidade, a exposição recorrente por inalação e durante longos períodos de tempo, pode gerar problemas no sistema nervoso central, como dores de cabeça frequentes, insónias e fraqueza. Por contacto direto, uma solução com apenas 0.1% de acrilonitrilo pode gerar dermatites e queimaduras²⁷. Em alguns estudos, existiu uma recorrência de trabalhadores fabris que desenvolveram cancro nos pulmões, apesar de não existir uma evidência clara que fosse resultado da exposição ao acrilonitrilo. Apesar de não existirem estudos que comprovem a toxicidade genética, por contacto direto, sabe-se que o acrilonitrilo poderá provocar apoptose das células do cordão umbilical humano.^{25,28}

Em estudos realizados em animais, mais concretamente ratos, os resultados são bastante mais alarmantes. Num estudo efetuado pela *Biodynamics* provou que a taxa de mortalidade dos ratos testados aumentava consideravelmente, devido ao aparecimento de tumores, quando ingeriam regularmente água contendo 10 partes por milhão (ppm) de acrilonitrilo. Noutro estudo realizado pela *Sprague-Dawley* em ratos que estiveram durante 104 semanas expostos seis horas por dia a 50 ppm de acrilonitrilo no ar foram visíveis alterações no trato respiratório, bem como o aparecimento de tumores no sistema nervoso central e intestinos.^{26,28}

Desta forma a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) fixou um limite máximo de exposição num turno de oito horas (OEL) de concentração de acrilonitrilo no ar de 2

ppm, enquanto para uma exposição de apenas quinze minutos o limite máximo é de 10 ppm. A *US National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) caracterizou que concentrações de 85 ppm de acrilonitrilo no ar, representam uma exposição de risco imediato da vida humana (IDLH).^{26,29}

Acetato de vinilo

O acetato de vinilo é um composto químico que a condições PTN é líquido, incolor, inflamável, volátil e muito solúvel em água. A sua fórmula química é $C_4H_6O_2$. Apresenta duas ligações insaturadas, uma delas entre um par de átomos de carbono, tornando-o um composto muito reativo. Com apenas uma concentração no ar de 0,5 ppm, é possível sentir o seu odor frutado. Contudo, se a concentração subir, o odor passa rapidamente de um agradável frutado a desconfortável e irritante. A uma concentração no ar de 20 ppm é normal existir irritação ocular para qualquer ser vivo³⁰. Na Tabela 2, estão compiladas algumas das suas propriedades.

Tabela 2 – Propriedades do acetato de vinilo³¹

Nome IUPAC	<i>Vinyl Acetate</i>
Peso molecular	86 g/mol
Densidade	0,932 g/cm ³ a 25°C
Temperatura de ebulição	72,7°C
Temperatura de fusão	-93,2°C

O acetato de vinilo é produzido industrialmente por uma reação catalítica, em estado gasoso, entre o etileno e o ácido acético. Devido à sua elevada reatividade, é comumente usado como monómero na indústria. Todo o acetato de vinilo é utilizado na produção de polímeros, tanto homo-polímeros ou co-polímeros, como no caso da produção de poliacrilonitrilo. Os polímeros produzidos com acetato de vinilo têm uma grande variedade de aplicações como tintas, colas, adesivos, e fibras têxteis.³²

De forma semelhante ao acrilonitrilo, há falta de estudos realizados em humanos. Portanto, o acetato de vinilo está classificado como composto tóxico e potencialmente carcinogénico tipo 2B. Sabe-se que no corpo de mamíferos é rapidamente metabolizado em diferentes metabolitos que normalmente já se encontram no corpo, portanto, não sendo possível perceber nem enumerar as vias metabólicas. Mas, apesar disso, através de estudos em animais descobriu-se que a maior parte do acetato de vinilo absorvido pelo corpo, é libertado na respiração na forma de dióxido de carbono.^{30,31}

Devido a poucas ou nulas concentrações de acetato vinilo nos produtos finais, os consumidores dos produtos não correm nenhum risco de exposição. Por outro lado, os trabalhadores de fábricas que usem ou produzam o composto podem estar expostos a elevados riscos de exposição. As fontes de exposição, para os trabalhadores, são a inalação e absorção cutânea ou ocular, devido à volatilidade do composto.³¹

Num estudo realizado em humanos, um em cada nove voluntários, expostos a concentrações no ar de acetato de vinilo de 4 ppm, apresentavam em dois minutos sintomas de irritação evidente na garganta. Noutro estudo, foi reportado que a maior parte dos voluntários, agora expostos a 72 ppm no ar durante trinta minutos, apresentavam tosse seca, trato respiratório bastante dorido e olhos irritados. Contudo, num exame realizado a trabalhadores que diariamente estiveram expostos a concentrações de 10 ppm durante pelo menos quinze anos, não foram encontrados problemas de saúde.^{30,31,32}

Na sequência de exposição a concentrações de 1000 ppm durante algumas semanas, foi comprovado que ratos e ratazanas de ambos os sexos apresentaram feridas em todo o trato respiratório. Quando aumentado o tempo de exposição de algumas semanas para dois anos, os

ratos e ratazanas, além das irritações no trato respiratório, desenvolveram pequenos tumores. Os resultados foram idênticos a exposições com concentrações de 600 ppm durante dois anos. Consequentemente, após exposição a elevadas concentrações, todos os animais sujeitos ao teste morreram de problemas respiratórios. As autópsias aos animais mostraram que só existiu o risco de formação de tumores devido a acumulação de acetaldeído, um agente mutagénico, presente no corpo.^{32,31}

Por estes motivos a NIOSH estabeleceu o limite máximo de exposição, durante quinze minutos, de 20 ppm³⁰. Em relação à exposição num turno de oito horas, OEL, a *Scientific Committee on Occupational Exposure Limits* (SCOEL) aconselha um limite máximo de 5 ppm.³³

N,N-Dimetilacetamida

A N,N-dimetilacetamida é um composto orgânico, incolor, completamente miscível com a água e outros solventes com exceção de solventes apolares. Tem como fórmula química C_4H_9NO . Este composto ostenta um odor muito característico e desagradável, a peixe em fase de putrefação. É possível sentir o seu odor com concentração no ar acima de 47 ppm³⁴. Na Tabela 3, são apresentadas algumas das suas propriedades.

Tabela 3 – Propriedades da N,N-dimetilacetamida³⁵

Nome IUPAC	<i>N,N-Dimethylacetamide</i>
Peso molecular	87,12 g/mol
Densidade	0,94 g/cm ³ a 25°C
Temperatura de ebulição	166 °C
Temperatura de fusão	-20 °C

Este composto é utilizado na indústria química como solvente, principalmente na indústria de produção de resinas, plásticos, fibras acrílicas e alguns produtos farmacêuticos. Pode ser utilizada como catalisador, devido ao seu elevado ponto de ebulição quando comparada com outros solventes tradicionais. Devido à sua elevada polivalência de mercados, o seu interesse económico é elevado, principalmente após a N,N-dimetilformamida, um solvente com características muito semelhantes, ter sido classificado como potencialmente carcinogénico^{36,37}. Apesar deste facto, a sua produção mundial é significativamente inferior a outros compostos químicos, apenas 60 000 toneladas no ano de 2000, pois existem excelentes processos de recuperação na maioria dos processos produtivos que a utilizam. Portanto a produção de N,N-dimetilacetamida é exclusiva á reposição das perdas das indústrias.³⁵

A sua produção pode realizar-se através da reação de vários compostos. Contudo, na indústria química é, quase exclusivamente, produzida através da reação de ácido acético com a N,N-dimetilamina, como também acontece na área de recuperação de solvente da FISIFE. O processo de purificação é difícil. Assim sendo a N,N-dimetilacetamida é muitas vezes comercializada com impurezas, na Tabela 4 estão descritos os requisitos necessários da N,N-dimetilacetamida aceite pela FISIFE.^{36,35,38}

Tabela 4 – Especificação comercial e técnica para N,N-dimetilacetamida adquirida a um fornecedor

Parâmetro	Mínimo	Máximo
Ácido acético (%)	0,008	0,015
Água (%)	0,02	0,03
N,N-dimetilamina (ppm)	5	100
N,N-dimetilformamida (%)	100	150
Ferro (ppm)	0,05	0,05

Índice de refração	1,4351	1,438
Cor APHA	<10	<10

Ao contrário das outras matérias-primas da FISIFE, a N,N-dimetilacetamida não está classificada como potencialmente carcinogénea, mas sim como perigosa em contacto com a pele ou por inalação. O consumidor final da fibra não sofre qualquer risco de exposição sendo, neste caso, as concentrações de solvente no produto final muito baixas, cerca de 0,01 % da fibra, devido aos processos de lavagem da fibra no decurso da sua extrusão. Como referido em relação aos compostos anteriores, quando se trata dos trabalhadores das fábricas que usam N,N-dimetilacetamida como solvente, principalmente as de produção de fibra, poderão estar sujeitos a riscos de exposição. É normal existirem perdas de solvente durante a extrusão da fibra, pois a N,N-dimetilacetamida evapora das cubas de coagulação e da fibra durante as fases de estiramento.^{23,34}

Por estes motivos, as fontes de exposição para os trabalhadores são por inalação e absorção cutânea. A N,N-dimetilacetamida é facilmente inalada e rapidamente pode ser absorvida pela pele. Esta última, pode ser bastante perigosa, pois, se algum composto mais tóxico se encontrar dissolvido na N,N-dimetilacetamida pode entrar com maior facilidade na corrente sanguínea do contaminado. De forma geral, uma exposição crónica a N,N-dimetilacetamida pode gerar dores de cabeça, alucinações e depressões recorrentes, bem como fragilidade no fígado e tremores nas mãos.^{34,39}

Num estudo realizado em 2003, 223 trabalhadores de uma fábrica de produção de fibra acrílica foram meticulosamente examinados com o intuito de perceber o quão expostos estavam à N,N-dimetilacetamida. Concluiu-se que os vapores da N,N-dimetilacetamida são continuamente absorvidos pela pele e que, em casos de contacto direto, é continuamente absorvida, mesmo horas após o contacto. Outra descoberta foi um novo metabolito da N,N-dimetilacetamida, a S-acetamidometil-L-acetilcisteína, tendo então sido proposto que, no corpo humano a N,N-dimetilacetamida é metabolizada em acetamida e em S-acetamidometil-L-acetilcisteína.³⁹

A N,N-dimetilacetamida não está classificada como irritante para a pele, pois só foi possível verificar irritação na pele aquando de uma exposição severa de 24h, num estudo efetuado em porcos. Em estudos com exposição a 40 ppm de longo termo em ratos foi possível verificar pequenas irritações nos pulmões, enquanto a 100 ppm se verificaram ligeiras alterações tanto no fígado como trato respiratório.^{34,35}

De forma a perceber a toxicidade genética, já foram realizados estudos em ratos, que permitiram perceber que os descendentes dos expostos a 300 ppm apresentam menor tamanho e más formações nos vasos sanguíneos. Apesar destes resultados, a N,N-dimetilacetamida continua classificada como não genotóxica.^{34,35}

Tanto a NIOSH e como a OSHA estabeleceram um limite de OEL de 10 ppm. Enquanto a SCOEL estabeleceu o limite máximo de exposição, durante quinze minutos, de 20 ppm.³⁵

O possível requisito por parte das autoridades relativamente à monitorização do impacto de N,N-dimetilacetamida em ambiente fabril, motivou um dos estudos, adiante apresentado na presente tese.

Tratamento do ar industrial

A emissão de compostos químicos para a atmosfera envolvente das instalações de uma fábrica, ainda que involuntário, pode ser bastante prejudicial para saúde dos trabalhadores e da população em geral. Grande parte dos limites das concentrações máximas dos compostos muitas vezes referem-se às emissões gasosas, pois a fonte mais comum de exposição é por inalação⁴⁰. Desta forma, é necessário que os responsáveis ambientais das instalações não negligenciem esta questão, em prol de uma maior produção.

Cada indústria tem os seus próprios processos e matérias-primas. É necessário primeiramente estudar o processo e identificar todos os momentos onde possam existir emissões e quais compostos. Depois, dever-se-á verificar se estes são superiores aos limites ocupacionais propostos pelas agências responsáveis. Se as emissões forem superiores ou quase idênticas, é inevitável proceder à implementação de controlos e equipamentos que as permitam regular de forma eficientemente. Estes controlos podem ser complexos ou até bastante básicos, como a aplicação de um sistema de exaustão.^{41,42}

Se por um lado já existirem controlos para regular as emissões de compostos perigosos à vida humana, é ainda necessário verificar a sua eficiência, mesmo que nada no processo tenha sido alterado.

Uma dificuldade significativa na análise dos dados obtidos das emissões é frequentemente a sua variabilidade, pois as emissões podem variar todos os dias, por contrariedades no processo. Uma forma de contornar este problema é não analisar somente o valor medido, mas sim analisar o histórico de valores. Esta análise permite perceber rapidamente se o problema é momentâneo ou se a tendência para o valor já se demonstrava evidente. Assim, de forma mais correta podem-se justificar alterações anormais aos valores médios. Um destes momentos, na indústria química, costuma refletir-se nos arranques de novos equipamentos.^{40,43}

Os limites ocupacionais de exposição podem ser representados em duas unidades de concentração, concentração mássica (mg/m^3) ou concentração volumétrica (ppm ou ppb). A concentração mássica representa a quantidade, em peso, do poluente em cada metro cúbico de ar, enquanto a concentração volumétrica representa a parte de volume de gás do poluente por cada parte de volume de ar. Através da Equação 1 é possível calcular uma a partir da outra. O valor de 22,4 representa o volume em litros que uma mol de gás ideal ocupa, a 0 graus *Celsius* e uma atmosfera de pressão. Também é possível utilizar o valor de 24,45 quando se pretende a calcular a concentração volumétrica de um composto a 25 graus *Celsius* e a uma atmosfera de pressão.^{40,43,44,45}

$$\text{Concentração volumétrica (ppm)} = \frac{\text{Concentração mássica } mg/m^3}{\text{Massa molar do composto}} * 22,4$$

Equação 1 – Equação para o cálculo da concentração volumétrica

As recolhas das amostras do ar envolvente podem ser realizadas de duas formas, passiva ou ativa. A forma passiva consiste numa recolha que depende do movimento do ar atmosférico, como correntes formadas devido a janelas abertas, enquanto a forma ativa consiste na utilização de bombas de movimento positivo, que sugam o ar para os equipamentos de recolha. A forma mais usada na indústria é a forma ativa, através da utilização de bombas de diafragma, pistões e válvulas rotativas.⁴⁰

Como são usados equipamentos elétricos e bombas na recolha das amostras, é necessário calibrar antes e depois da recolha da amostra, pois o caudal de sucção destes equipamentos pode variar muito ao longo do tempo, tornando os resultados das análises recolhidas incoerentes e/ou errados. Um parâmetro essencial na análise das amostras é o volume de ar que passou pelo dispositivo de recolha, que só através de uma calibração adequada é possível ser determinado.^{41,44}

Existem vários tipos de equipamentos de calibração, sendo os dois mais usados os *Soap Bubble Meters* e *Rotameters*. Os *Soap Bubble Meter* (medidores de bolha de sabão) permitem calcular o caudal de sucção através da contagem do tempo que demora o líquido a subir uma coluna graduada, este método costuma ser usado para caudais de sucção muito baixos. Os *Rotameters* (rotâmetros) permitem saber o caudal de sucção através da análise visual de uma esfera em suspensão numa coluna graduada. Como a precisão do valor de caudal de sucção é crucial, a empresa SKC desenvolveu um equipamento eletrónico, o *Defender Primary Calibrator*, que usa o princípio dos *Soap Bubble Meters*, mas que em vez de usar líquido, mede o tempo que demora a sugar uma quantidade de ar específica, retirando assim possíveis erros humanos.^{41,45}

As amostras ao ar envolvente podem ser caracterizadas de duas formas:

- i) Amostras pontuais, que, como o próprio nome indica, são efetuadas num momento específico e o resultado das mesmas refere-se à concentração do poluente num momento definido.
- ii) Amostras contínuas, que são efetuadas ao ar durante um tempo determinado e o seu valor reflete a concentração média do poluente.

Além desta caracterização, as amostras podem ser pessoais ou referentes a uma área. Nas amostras pessoais, o dispositivo de recolha está colocado no trabalhador e o seu resultado permite determinar a concentração a que o trabalhador esteve exposto, como é possível verificar na Figura 10. As amostras por área se referem a concentração média a que todos os trabalhadores da área em específico estiveram expostos.^{42,44,45}

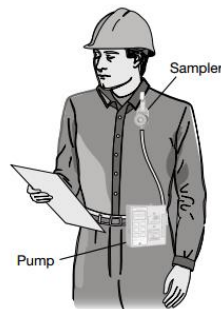


Figura 10 – Representação de amostragem pessoal contínua⁴¹

Os princípios de funcionamento dos equipamentos de recolha podem ser por absorção ou por adsorção. Nos equipamentos por absorção, o poluente é absorvido por um líquido. O ar sugado é injetado diretamente num líquido promovendo a absorção do composto poluente. De forma a aumentar a quantidade de poluente absorvido, deve-se promover um maior contacto entre o ar e o líquido através de bolhas, de pequenas dimensões, e, para evitar a perda de poluente absorvido, deve-se arrefecer continuamente o líquido. O equipamento mais utilizado é o lavador de gases, representado na Figura 11 a). Nos equipamentos de adsorção, o poluente é adsorvido por matriz através de pontes de hidrogénio ou interações iónicas. Um exemplo deste tipo de equipamento são as cápsulas de carvão ativado ou sílica gel, também representadas na Figura 11 b). Um inconveniente deste tipo de equipamento é que para a análise o poluente tem de ser primeiro extraído da matriz por dessorção, enquanto nos equipamentos por absorção, o poluente pode ser analisado diretamente do líquido, por exemplo através de espectroscopia.^{40,45}

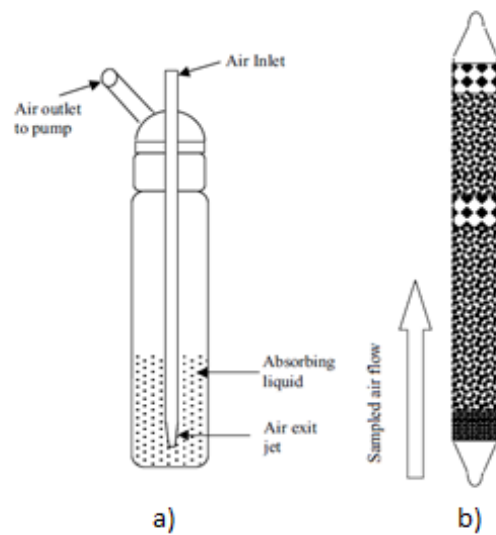


Figura 11 – a) Lavador de gases; b) Cápsula⁴⁰

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e
Estudo de Estratégias de Mitigação.

Descrição dos temas de estudo

No âmbito da presente tese foram realizados 3 estudos em paralelo:

- A – Caracterização Físico-Química do solvente N,N-Dimetilacetamida;
- B – Monitorização de exposição do operador a emissões gasosas;
- C – Mitigação do acrilonitrilo no efluente líquido.

Seguidamente introduz-se o leitor ao tema e ao problema subjacente a cada estudo. Nas secções subsequentes (parte experimental, resultados e discussão e conclusões) ir-se-á também apresentar em paralelo os resultados de cada um dos estudos segundo a identificação acima indicada.

A- Caracterização Físico-Química do solvente N,N-Dimetilacetamida

A FISIFE, como referido anteriormente, além de recuperar o solvente utilizado para a dissolução e posterior extrusão do polímero, também produz o seu próprio solvente. Durante a utilização da N,N-dimetilacetamida, esta sofre hidrólise, em ácido acético e N,N-dimetilamina, principalmente nas cubas das máquinas extrusoras. Como oportunidade de melhoria, em vez de se adquirir um volume maior de solvente, encarecendo o processo, a FISIFE optou por voltar a fazer reagir o ácido acético resultante com a N,N-dimetilamina proveniente da hidrólise.

Com a introdução da tecnologia de tingimento da fibra, começou a existir uma acumulação de ácido acético nas correntes, pois as soluções de corantes são diluídas em ácido acético. Devido a este facto e também ao da maior volatilidade da N,N-dimetilamina em relação ao ácido acético, a FISIFE adquire N,N-dimetilamina para reagir com o ácido acético em excesso diminuindo, conseqüentemente, o volume necessário de N,N-dimetilacetamida a adquirir.

De forma a manter sempre a uniformidade da qualidade do solvente utilizado e evitar assim problemas na produção de fibra, iniciou-se um estudo comparativo, com o propósito de verificar se as propriedades da N,N-dimetilacetamida presente, em locais diferentes das instalações fabris, eram semelhantes.

Realizou-se este estudo ao solvente presente nas balanças de alimentação de solvente na área DP, e ao tanque SR14. O solvente presente no tanque SR14 resulta da mistura do solvente produzido na FISIFE e o solvente fresco adquirido a diversos fornecedores.

Os parâmetros estudados foram o índice de refração, o valor de cor APHA e as concentrações de ácido acético, N,N-dimetilamina, ferro, N,N-dimetilformamida e água. A seleção destes parâmetros foi não só para efeitos de aprovação do solvente utilizado, mas também para perceber e reconhecer possíveis problemas nos diferentes processos da fábrica.

A concentração de ácido acético e de N,N-dimetilamina permitem determinar e avaliar a eficiência do processo de produção de solvente. Se a concentração de ferro aumentar, indicia corrosão em alguma tubagem, acessório ou equipamento que precisa eminentemente de reparação. A concentração de água permite detetar falhas na operação das colunas de destilação da área SR. O índice de refração permite calcular o nível de pureza do solvente.

Considera-se o solvente adequado para utilização na área de SP quando este se encontra dentro dos limites da Tabela 5. É possível atestar pela comparação desta tabela com a Tabela 4, que a FISIFE é mais exigente, em certos parâmetros, com a qualidade do solvente adquirido a fornecedores externos do que com o produzido internamente.

Tabela 5 – Especificação técnica para o solvente recuperado na área SR

Parâmetro	Mínimo	Máximo
Ácido acético (%)	0	0,25
Água (%)	0	0,08
N,N-dimetilamina (ppm)	<1	10
N,N-dimetilformamida (%)	0	0,01
Ferro (ppm)	<0,03	0,05
Índice de refração	1,4351	1,438
Cor APHA	<5	<10

B- Monitorização de exposição do operador a emissões gasosas

Na FISIPE, como em todas as fábricas de produção de fibra acrílica, apesar da eficiente recuperação do solvente e matérias-primas utilizadas, existe sempre uma percentagem que se perde. O acetato de vinilo e o acrilonitrilo são compostos muito voláteis que, a temperaturas moderadas, evaporam facilmente para a atmosfera. A N,N-dimetilacetamida, apesar de ser menos volátil que os anteriores, tende também a evaporar, devido às temperaturas do processo. A existência destes compostos na atmosfera evolvente da fábrica diminui a qualidade do ar e, por sua vez, promove problemas de saúde nos trabalhadores quando inalados.

Com o objetivo de reduzir o risco de exposição dos trabalhadores, a FISIPE promoveu uma rotina de amostragens ao ar, podendo assim intervir rapidamente sempre que a concentração destes compostos aumente. Para tal foram escolhidos vários locais, em diferentes áreas produtivas da unidade do Lavradio, onde se percebeu que ou existiria maior probabilidade de evaporação destes compostos ou maior risco para os trabalhadores, devido às horas que ficam nesses locais.

Os locais escolhidos para quantificar o solvente no ar foram a área SP, o painel de controlo, a sala de lavagem de *spinnerets* (sala de *jets*), a zona de preparação de pigmentos e os corredores entre máquinas de *spinning*.

Os momentos de análise, aplicados a cada área, foram relacionados com a atividade desenvolvida. Assim sendo:

- i) Na área DP, sala de controlo e zona dos filtros prensa, durante trabalho de rotina, bem como, em mudança dos panos filtrantes;
- ii) Na área SR, a zona do *Pan-dryer* em trabalho de rotina e durante a abertura destes para remoção dos sólidos acumulados;
- iii) Na área da Instalação Piloto, na máquina de *spinning* em trabalho de rotina e durante o arranque.

Na Figura 12, a tracejado, estão representados os principais locais onde ocorre a evaporação do solvente.

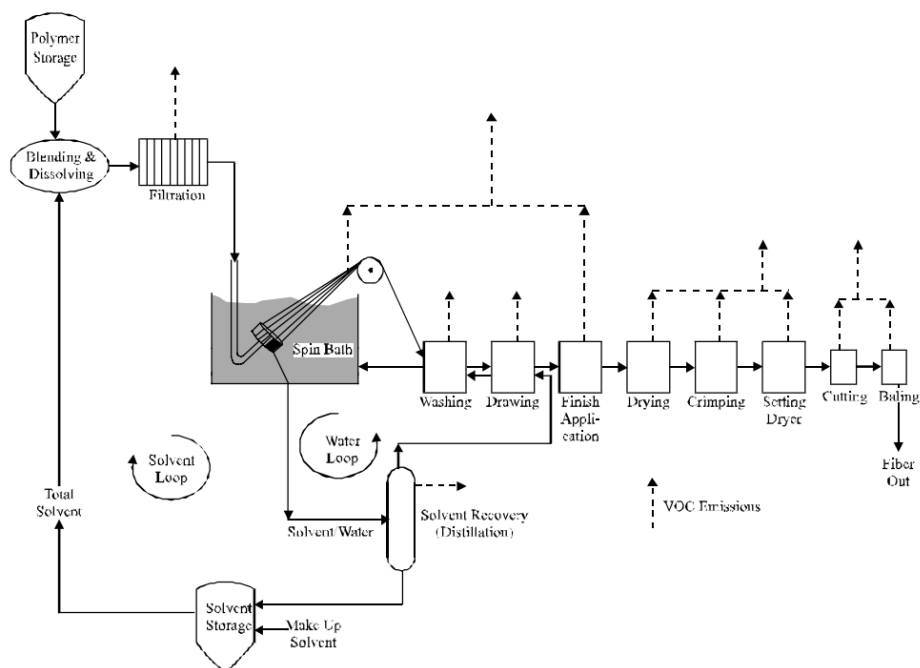


Figura 12 – Principais locais de evaporação do solvente²³

O método escolhido para amostragem da N,N-dimetilacetamida foi através de absorção, utilizando um lavador de gases arrefecido com gelo. As amostras foram retiradas em modo contínuo, representando a concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar durante o processo de amostragem. A calibração da bomba foi efetuada através do equipamento *Defender Primary Calibrator* da SKC.

Para a quantificação do acrilonitrilo e acetato vinilo, realizaram-se recolhas de amostras apenas na área CP, mais concretamente na área envolvente aos reatores, ao filtro rotativo e ao pelletizador. Foram recolhidas amostras tanto na linha de produção do polímero L3, como na do polímero P2. As amostras foram sempre pontuais, representando então a concentração dos compostos poluentes no momento da recolha da amostra.

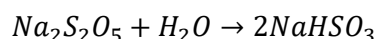
C- Mitigação do acrilonitrilo no efluente líquido

De forma a minimizar o elevado impacto que a indústria química tem na poluição do ambiente, as fábricas que produzem efluentes tóxicos são obrigadas, pela legislação portuguesa, a enviar os seus efluentes para estações de tratamento. A FISIFE pertence a esse grupo de indústrias e envia os seus efluentes para a estação de tratamento de águas do Barreiro. O efluente líquido enviado pela FISIFE resulta da adição dos efluentes das várias áreas da unidade fabril e é composto por alguns dos compostos químicos usados no processo, que não foram eficazmente removidos nas operações de recuperação. Um dos compostos mais problemáticos é o acrilonitrilo.

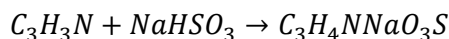
A Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) do Barreiro-Moita está preparada para receber e mitigar efluentes com baixas concentrações de acrilonitrilo. Efluentes com concentração superior, que por vezes são gerados devido a variações no processo, tornam-se muito complicados de mitigar, devido à baixa decomposição do acrilonitrilo pelas bactérias presentes na fase aeróbia da estação de tratamento. Esta baixa decomposição deve-se à elevada toxicidade do mesmo para as bactérias.^{26,27,46}

De forma a evitar problemas na estação de tratamento e consequentemente coimas avultadas, por efluente não conforme, sempre que existem problemas de produção na área CP e a concentração de acrilonitrilo no efluente aumenta, a FISIFE desvia o efluente proveniente da área CP para uma fossa. O efluente é então lentamente diluído no efluente final. Devido ao pequeno volume da fossa, quando comparado com o volume do efluente proveniente da área CP, o processo de diluição, por si só, não é eficaz. Por esse motivo, realiza-se uma operação de mitigação do acrilonitrilo, podendo-se consequentemente aumentar o caudal de escoamento da fossa para o efluente final.

A operação de mitigação do acrilonitrilo consiste na adição de metabissulfito de sódio ao volume de efluente presente na fossa. O metabissulfito de sódio reage com a água gerando bissulfito de sódio, como apresentado na Equação 2. Este, por sua vez, irá reagir com o acrilonitrilo, gerando um produto denominado *Acrylonitrile adduct product* (AAP). O AAP é produzido através de uma reação de cianoetilação entre os reagentes, Equação 3.⁴⁷



Equação 2 – Equação de formação do bissulfito de sódio⁴⁷



Equação 3 – Equação de formação do *Acrylonitrile adduct product*⁴⁷

A reação de formação de AAP ocorre quando o ião sulfito ou o ião bissulfito, dois produtos resultantes da degradação do bissulfito em solução aquosa, atacam a ligação dupla do acrilonitrilo, gerando um radical e consequentemente a sua adição na estrutura. Como o grupo nitrilo, do acrilonitrilo é muito eletronegativo atrai fortemente os elétrons da ligação dupla envolvendo os átomos de carbono, facilitando assim o ataque dos iões bissulfito e sulfito, que por sua vez possuem um par de elétrons não partilhados⁴⁷. Em estudos efetuados, provou-se que o Bissulfito de sódio ataca muito rapidamente o acrilonitrilo em solução aquosa⁴⁸. Na Tabela 6 estão aglomeradas algumas das suas propriedades.

Tabela 6 – Propriedades do *Acrylonitrile adduct product*⁴⁷

Nome IUPAC	<i>Acrylonitrile adduct product</i>
Peso molecular	157,13 g/mol
Temperatura de fusão	243 °C

Por ser necessário remover o mais rapidamente possível o acrilonitrilo do efluente retido na fossa, historicamente são adicionados valores excessivos de metabissulfito de sódio, durante a operação de mitigação. Este acontecimento gera um elevado constrangimento para a FISIFE, pois elevadas concentrações de bissulfito de sódio elevam o valor de carência química de oxigénio (CQO) do efluente.

O CQO representa a quantidade de oxigénio necessário para oxidar os compostos químicos presentes numa amostra aquosa. É um parâmetro medido pela ETAR, cujo valor tem um impacto significativo no custo do processo de tratamento.⁴⁹

De forma a otimizar a operação de mitigação realizada na fossa, procedeu-se a um estudo do processo no âmbito da presente tese. Este estudo consistiu na destruição de diferentes concentrações de acrilonitrilo, usando diferentes valores de massa de metabissulfito. O principal intuito do teste foi descobrir o valor ótimo de metabissulfito a utilizar, para o menor tempo de mitigação e o menor impacto no valor de CQO da solução.

Procedimento experimental e técnicas analíticas

A- Caracterização Físico-Química do solvente N,N-Dimetilacetamida

Determinação da concentração de ácido acético

A determinação da concentração de ácido acético na solução foi realizada através de uma titulação ácido-base, adicionando-se uma solução de hidróxido sódio com concentração conhecida.

A concentração de ácido acético, em valor percentual, foi então posteriormente calculada através da Equação 4.

$$\text{Concentração de ácido acético (\%)} = Vg * F * \frac{M}{1000} * \frac{1}{Vs * SG} * 100\%$$

Equação 4 – Equação utilizada para o cálculo da concentração de ácido acético

Com:

- Vg – Volume gasto de hidróxido de sódio na titulação (ml);
- F – Concentração da solução de hidróxido de sódio;
- M – Massa molar do hidróxido de sódio (g/mol);
- Vs – Volume da amostra titulada (ml);
- SG – Massa específica da solução; como aproximação utiliza-se o valor de massa específica da N,N-dimetilacetamida, 0,94 g/ml.

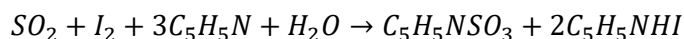
Procedimento

- Pipetar 100ml da solução para um *erlenmeyer* de 300ml;
- Adicionar duas a três gotas de indicador (fenolftaleína);
- Titular a solução até ao ponto de viragem, momento em que a solução passa de incolor a rosada;
- Registrar o valor de hidróxido de sódio utilizado;
- Proceder aos cálculos, necessários para a determinação da concentração de ácido acético.

Determinação da concentração de água

O método utilizado para determinar a concentração de água foi o criado pelo químico Karl Fisher, em 1935. O método consiste na titulação de uma amostra diluída em metanol, com o reagente Karl Fisher.

O reagente Karl Fisher é uma solução composta por iodo, dióxido de enxofre e uma amina, que na presença de água são rapidamente consumidos, sendo assim possível quantificar água presente. A Equação 5 representa os vários compostos da solução de Karl Fisher com a água e os seus produtos.⁵⁰



Equação 5 – Reação química de Karl Fisher

Após realizada a titulação, é possível calcular a concentração percentual de água através da Equação 6.

$$\text{Concentração de água (\%)} = \frac{Vg * F}{Vs * SG} * 100\%$$

Equação 6 – Equação utilizada para o cálculo da concentração de água

Com:

- Vg – Volume gasto de solução de Karl Fisher na titulação (ml);
- F – Facto de titulação da solução de Karl Fisher (g de água por ml de solução);
- Vs – Volume da amostra titulada (ml);
- SG – Massa específica da solução; como aproximação utiliza-se o valor de massa específica da N,N-dimetilacetamida, 0,94 g/ml.

Foi utilizado um equipamento de titulação automático de Karl Fisher para esta determinação. O equipamento utilizado foi o V20 *Volumetric KF Titrator* da empresa *Mettler Toledo*.

Procedimento

- Introduzir metanol no frasco de titulação até o elétrico estar completamente submerso;
- Titular o metanol com a solução de Karl Fisher, assegurando-se que não existe água no frasco de titulação;
- Pipetar 10ml da amostra para o frasco de titulação;
- Iniciar a titulação da amostra com a solução Karl Fisher;
- Registrar o valor do volume de Karl Fisher adicionado até se ter atingido a estabilidade da solução titulada.

Determinação da concentração de N,N-dimetilamina

A determinação da concentração da N,N-dimetilamina foi realizada num cromatógrafo iónico. O cromatógrafo iónico utilizado foi o *Prodinance* da marca *Shimadzu*, equipado com duas colunas a *yk-G* e a *yk-421*, ambas da marca *Shodex*. A solução eluente utilizada foi preparada no laboratório com 0,48ml de ácido ortofosfórico e 256ml de acetonitrilo diluídos em 2 litros de água desionizada.

O cromatógrafo trabalhava com uma temperatura no forno de 33°C e uma bomba com o caudal de 1ml por minuto.

Procedimento

- Diluir a solução num balão de 50ml, usando 25ml da amostra e 25ml de água desionizada;
- Colocar em dois viais e colocar no suporte de amostras do cromatógrafo;
- Iniciar o procedimento no programa do equipamento, pressionando a opção *Batch Start*;
- Fazer as médias das leituras e multiplicar por dois (para contabilizar a diluição), obtendo assim a concentração de N,N-dimetilamina.

Determinação da concentração de N,N-dimetilformamida

A determinação da concentração de N,N-dimetilformamida é efetuada num cromatógrafo gasoso equipado com um *flame ionization detector* (FID). Os detetores FID são os mais utilizados para a quantificação de compostos orgânicos em correntes gasosas.

Os constituintes da amostra a analisar são vaporizados no forno do cromatógrafo, sendo depois arrastados pelo gás inerte, normalmente azoto, através de uma coluna cromatográfica onde ocorre a sua separação. Os compostos são depois quantificados pela interação com o detetor.

O cromatógrafo utilizado foi o modelo HP5890, da marca *Hewlett Packard*, equipado com uma coluna da *MXT-WAX*. As leituras das amostras foram obtidas através do integrador HP3396, também da *Hewlett Packard*.

Um exemplo do cromatograma obtido esta representado na Figura 47 do anexo I.

Procedimento

- Diluir a solução num balão de 50ml, usando 25ml da amostra e 25ml de água desionizada;
- Colocar em dois viais e posteriormente no suporte de amostras do cromatógrafo;
- Iniciar a sequência, no injetor automático;

- Fazer as médias das leituras e multiplicar por dois (para contabilizar a diluição), obtendo assim a concentração de N,N-dimetilformamida.

Determinação da concentração de ferro

O método de determinação da concentração de ferro consiste em reduzir o ferro presente na solução e medir a absorvância da solução de um complexo corado produzido por reação do Fe(II) com ortofenantrolina a um determinado comprimento de onda. Este é reduzido com cloreto de hidroxilamina, como o composto formado cumpre a Lei de Lambert-Beer, fica assim possível quantificá-lo.

A lei de Lambert-Beer diz que existe uma relação exponencial entre absorção da luz de uma solução e a concentração de um composto dissolvido na solução. Portanto se for conhecido o comprimento de onda a que o composto absorve, é possível calcular a sua concentração.

As amostras foram lidas no espectrofotômetro U-2010 da marca *Hitachi*, usando uma célula de quartzo de 40 milímetros, no comprimento de onda de 510 nanômetros.

Procedimento

- Pipetar 100ml da amostra para um *erlenmeyer* de 300ml;
- Adicionar ao *erlenmeyer* 10ml de Cloreto de Hidroxilamina, agitando a solução;
- Deixar repousar a solução tapada durante 15 minutos;
- Adicionar ao *erlenmeyer* 5ml de ortofenantrolina e agitar a solução;
- Acertar o pH da solução a 6, usando amônia;
- Deixar repousar a solução durante 30 minutos;
- Ler a amostra no espectrofotômetro, após a realização do ensaio branco.

Determinação do índice de refração.

Através do índice de refração, é possível determinar a concentração de N,N-dimetilacetamida da amostra. O índice de refração foi medido a 25°C, existindo uma relação conhecida entre o índice de refração e a concentração de N,N-dimetilacetamida.

Durante a realização do estudo foram usados dois refratômetros: o Dr-A e o *RX-5000aPLUS*, ambos da *Atago*. Foi necessário trocar o equipamento devido a avaria do primeiro.

Procedimento

- Ligar o equipamento e deixar a temperatura estabilizar a 25°C;
- Colocar as gotas de água suficientes para cobrir todo o prisma de medição, usando uma pipeta de Pasteur;
- Deixar aquecer a solução a 25°C no prisma;
- Medir o índice de refração da água, o valor tem de ser exatamente igual a 1,3325 ou o equipamento necessita de calibração;
- Limpar o prisma;
- Colocar as gotas da amostra a analisar de forma a cobrir todo o prisma de medição;
- Deixar aquecer a amostra a analisar a 25°C no prisma;
- Ler o índice de refração da amostra.

Determinação da cor APHA

Este método consiste na comparação visual da coloração da solução a analisar com soluções padrões de cor padrão Cor APHA nº 500.

Procedimento

- Encher um tubo de *Nessler* de 100ml;
- Comparar visualmente e registrar o nível de cor APHA da solução.

B- Monitorização de exposição do operador a emissões gasosas

N,N-dimetilacetamida

Como referido anteriormente, o método de recolha escolhido foi: absorção aquosa através de um lavador de gases. As concentrações de N,N-dimetilacetamida foram determinadas por espectrofotometria. Utilizou-se o mesmo espectrofotómetro que na determinação do ferro, no capítulo da caracterização do solvente, mas as medições foram efetuadas a 210 nanómetros, por ser o comprimento de onda a qual a dimetilacetamida absorve.

Após medida a absorvência da amostra através das equações 7 e 8, foi possível calcular a concentração média no ar.

$$\text{Volume de ar amostrado} = \frac{\text{Caudal médio da bomba}}{\text{Tempo de funcionamento da bomba}}$$

Equação 7 – Equação do cálculo do volume de ar amostrado

$$\text{Concentração de N,N – dimetilacetamida (ppm)} = 12,87 * \frac{\text{Absorvência da solução}}{\text{Volume de ar amostrado}}$$

Equação 8 – Equação do cálculo da concentração média no ar de N,N-dimetilacetamida

De forma a comprovar que as leituras das amostras no espectrofotómetro estavam corretas, foi efetuado um *cross-checking* através da determinação de N,N-dimetilacetamida por cromatografia gasosa.

Procedimento

- Encher com cerca de 20ml de DIW2 o lavador de gases e colocá-lo no termo com água fria e gelo;
- Calibrar a bomba de sucção e registar o seu caudal;
- Montar todos os tubos no lugar devido e iniciar a bomba;
- Amostrar o ar por cerca de 3 horas;
- Após as três a horas, ler o tempo real de funcionamento, voltar a calibrar e registar o caudal de sucção da bomba;
- Passar o conteúdo do lavador de gases e efetuar a sua lavagem para um balão de 50ml;
- Aferir ao menisco;
- Medir a absorvência da amostra no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 210 nanómetros;
- Utilizar a Equação 8 para determinar a concentração média no ar.

Acrilonitrilo e Acetato de Vinilo

As amostras retiradas para o estudo de exposição do operador a emissões gasosas dos compostos acrilonitrilo e acetato vinilo são exclusivas da área CP, porque as concentrações de monómeros por reagir depois de todas as operações de separação e secagem efetuadas são muito reduzidas. As concentrações dos dois compostos poluentes foram determinadas por cromatografia gasosa.

Um exemplo do cromatograma obtido esta representado na Figura 48 do Anexo I.

Previamente à realização da análise, foi necessário verificar a calibração do equipamento usando amostras padrões.

Procedimento

- Colocar uma seringa de 100ml no forno a 60°C durante 5 minutos;
- Injetar 3µl de acetato de vinilo e 3µl de acrilonitrilo para a seringa;
- Diluir o acrilonitrilo e o acetato de vinilo na seringa de 100ml aspirando ar isento dos mesmos;

- Colocar no forno a 60°C durante 5 minutos;
- Com uma seringa de 1ml retirar uma amostra de dentro da seringa e voltar a diluir o volume retirado noutra seringa de 100ml aspirando novamente ar isentos dos mesmos;
- Colocar no forno a 60°C durante 5 minutos;
- Com uma seringa de 10ml retirar uma amostra de dentro da seringa e voltar a diluir o volume retirado noutra seringa de 100ml aspirando novamente ar isentos dos mesmos;
- Injetar 30ml da seringa no cromatógrafo gasoso e iniciar a corrida;
- Verificar se o equipamento está calibrado; a concentração de acetato de vinilo deve ser igual a 0,8 e a do acrilonitrilo de 1,1;
- Se o equipamento estiver calibrado, ir recolher as amostras;
- Colocar as seringas com as amostras dentro do forno a 60°C durante 5 minutos;
- Injetar 30ml da seringa no cromatógrafo gasoso e iniciar a corrida;
- Ler o cromatograma e registar o valor obtido.

C- Mitigação do acrilonitrilo no efluente líquido

Preparação das soluções de acrilonitrilo

Após uma análise às concentrações médias de acrilonitrilo, das soluções do efluente da área CP, percebeu-se que estas raramente ultrapassavam os 1000 ppm de acrilonitrilo. Por este motivo, esta concentração foi escolhida como a mais alta dos ensaios. Foram escolhidas mais duas concentrações, 600 ppm e 300 ppm de acrilonitrilo, por serem concentrações intermédias e as mais usuais na fossa.

Os cálculos do volume de acrilonitrilo a diluir foram efetuados considerando a densidade de 810 quilogramas por metro cúbico.

Procedimento

- Solução com concentração de acrilonitrilo de 300 ppm (300AN):
 - Retirar 0,74ml da solução de acrilonitrilo puro;
 - Diluir num balão volumétrico de 2000ml e aferir ao risco;
 - Fechar e selar o balão de forma a evitar a evaporação do acrilonitrilo.
- Solução com concentração de acrilonitrilo de 600 ppm (600AN):
 - Retirar 1,48ml da solução de acrilonitrilo puro;
 - Diluir num balão volumétrico de 2000ml e aferir ao risco;
 - Fechar e selar o balão de forma a evitar a evaporação do acrilonitrilo.
- Solução com concentração de acrilonitrilo de 1000 ppm (1000AN):
 - Retirar 2,46ml da solução de acrilonitrilo puro;
 - Diluir num balão volumétrico de 2000ml e aferir ao risco;
 - Fechar e selar o balão de forma a evitar a evaporação do acrilonitrilo.

Preparação da massa de metabissulfito

Para a concentração de metabissulfito a adicionar às soluções foi escolhido como valor de mais baixo, a concentração teórica de estequiometria, assegurando assim, que a velocidade de mitigação não seria afetada por falta de bissulfito. As outras concentrações escolhidas foram três, cinco, sete, nove e doze vezes superiores a concentração de estequiometria.

Para o cálculo da concentração de estequiometria de bissulfito foi considerada a equação de formação do AAP (Equação 3), onde é possível verificar que para cada mol de AAP formado são necessários 1 mol de bissulfito (CD) e 1 mol de acrilonitrilo (AN). Sabendo então a concentração de acrilonitrilo a mitigar, é possível calcular a concentração necessária de bissulfito. Os dados foram condensados na Tabela 7. Foi necessário considerar que o metabissulfito tem uma massa molecular de 190,1 gramas por mol, uma pureza de 98% e que dissolvido em água reage, formando duas moléculas de bissulfito de sódio, como é possível verificar na Equação 2.

Tabela 7 – Concentração de estequiometria

Concentração de AN	Concentração de CD	Unidades
1000	1959,7	ppm
600	1175,8	ppm
300	587,9	ppm

Segue-se a apresentação dos cálculos para todas as soluções no ensaio de mitigação de 1000 ppm de acrilonitrilo. Os cálculos para os ensaios de 600 ppm e 300 ppm de acrilonitrilo encontram-se no Anexo II. O volume das soluções preparadas foi de 200ml.

- Massa para a concentração de estequiometria (CD1)
 - $0,200 \text{ l} * 1,9597 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0,3919 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,3919 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,3653 \text{ g de metabissulfito de sódio}$
- Massa para três vezes a concentração de estequiometria (CD3)
 - $0,200 \text{ l} * 1,9597 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 3 = 1,1758 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{1,1758 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 1,0959 \text{ g de metabissulfito de sódio}$
- Massa para cinco vezes a concentração de estequiometria (CD5)
 - $0,200 \text{ l} * 1,9597 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 5 = 1,9596 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{1,9596 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 1,8265 \text{ g de metabissulfito de sódio}$
- Massa para sete vezes a concentração de estequiometria (CD7)
 - $0,200 \text{ l} * 1,9597 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 7 = 2,7435 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{2,7435 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 2,5572 \text{ g de metabissulfito de sódio}$
- Massa para nove vezes a concentração de estequiometria (CD9)
 - $0,200 \text{ l} * 1,9597 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 9 = 3,5274 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{3,5274 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 3,2878 \text{ g de metabissulfito de sódio}$
- Massa para doze vezes a concentração de estequiometria (CD12)
 - $0,200 \text{ l} * 1,9597 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 12 = 4,7032 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{4,7032 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 4,3837 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

Análises realizadas às soluções do estudo

Depois de calculada e adicionada a massa de metabissulfito às respectivas soluções de acrilonitrilo, estas foram colocadas num agitador orbital VWR *mini-shaker*. O equipamento procedia a agitação controlada das soluções, com uma velocidade de 250 rpm e mantinha as soluções a 30°C.

Durante a realização do ensaio, foram retiradas amostras de 2ml de doze em doze horas. Estas amostras foram lidas num cromatógrafo gasoso, de forma a se acompanhar a evolução da concentração de acrilonitrilo nas soluções. O cromatógrafo utilizado foi o 6890N da *Agilent Technologies*. Um exemplo do cromatograma obtido esta representado na Figura 49 do Anexo I.

Após as soluções atingirem a concentração de acrilonitrilo de 20 ppm, o ensaio foi considerado terminado e as soluções foram tapadas até ao momento das análises. As análises efetuadas às soluções foram: medição do CQO, medição do azoto total e quantificação do AAP formado.

Determinação da carência química de oxigênio

As medições de CQO foram efetuadas através do *kit* CQO da empresa *Lovibond*. O método do *Kit* consiste numa determinação do CQO através de colorimetria. Os compostos são oxidados por dicromato de potássio, que vai alterando a cor da solução. A solução de dicromato de potássio apresenta uma cor alaranjada que escurece à medida que vai oxidando os compostos num digestor. Seguidamente as soluções são lidas num espectrofotómetro da *Lovibond*, que devolve o valor de CQO das mesmas.

Estas medições permitiram perceber de que forma o valor de CQO das soluções foi afetado após a mitigação do acrilonitrilo. Realizaram-se, ainda, retas de forma a entender como é que cada concentração dos compostos iria influenciar o valor de CQO. As três retas realizadas foram as seguintes: uma para o acrilonitrilo, uma para o bissulfito de sódio e outra para o AAP, representadas no Figura 13.

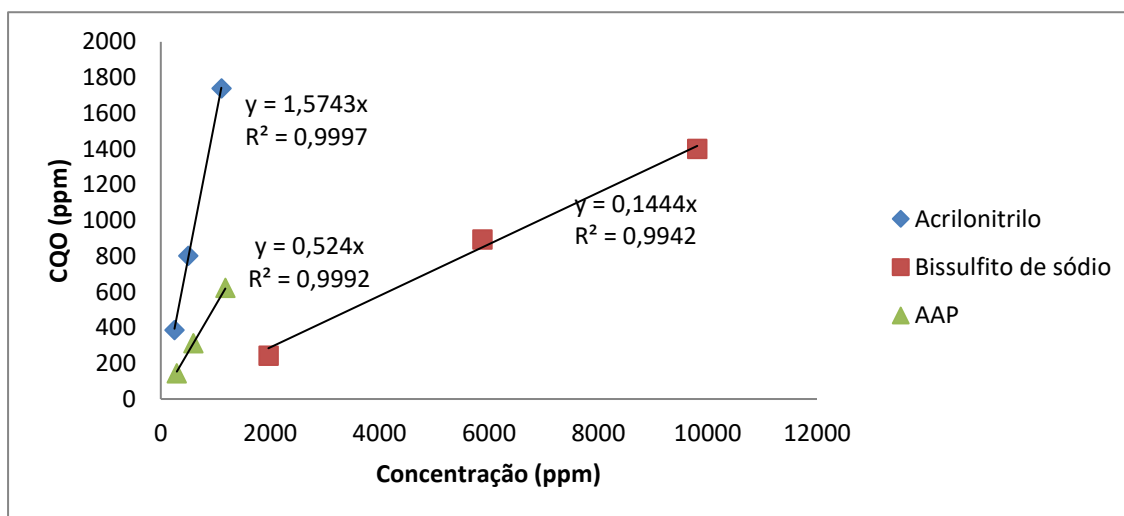


Figura 13 – Retas de influência do CQO da solução

Devido ao ótimo valor do erro quadrático das retas, arredondado 0,99, foi considerado que, a influência no CQO da solução aumenta proporcionalmente com a concentração do composto na solução. Como é possível verificar o composto que mais influencia o CQO é acrilonitrilo, seguido do AAP.

Procedimento

- Retirar dois tubos da caixa e assinalar um como B e outro como A;
- Pipetar 2ml de água desionizada ao tubo B e 2ml da amostra a analisar ao tubo A;
- Agitar vigorosamente os frascos durante 30 segundos;
- Colocar os dois tubos no digestor a 150°C durante exatamente duas horas;
- Após as duas horas, retirar os frascos do digestor e deixar repousar até atingirem a temperatura ambiente;
- Ligar o espectrofotómetro e efetuar a leitura do frasco B, calibrando o equipamento;
- Ler a amostra A e registar o seu valor.

Determinação do azoto total

A determinação do azoto total fez-se com recurso ao *Kit* de azoto total da *Lovibond*. De forma semelhante ao método de determinação do CQO, este também é efetuado por colorimetria. As amostras são dissolvidas numa solução de *Total Nitrogen HR* onde é adicionado uma quantidade exata de persulfato para quebrar todas as ligações dos compostos presentes na amostra. Depois são adicionadas quantidades exatas de Reagente A e Reagente B. Primeiro é adicionado o reagente A, que vai reagir com todos os átomos de azoto dispersos, e depois o Reagente B que

vai reagir com o restante Reagente A. Uma porção desta amostra é adicionada a uma solução ácida que a vai amarelecer. Uma solução mais amarelada representa maior concentração de azoto.

O acrilonitrilo e o AAP são únicos compostos que influenciam a medição acima referida. Como o acrilonitrilo é extramente volátil e o AAP não é, por ser um sal, torna-se possível calcular o acrilonitrilo que evaporou da solução. Foi analisada a concentração inicial de azoto nas soluções só com acrilonitrilo, portanto se todo o acrilonitrilo reagir em AAP, a quantificação do azoto total na solução tem de se manter igual. Se porventura o azoto total da solução diminuir, após a realização do ensaio, irá indicar que algum acrilonitrilo evaporou durante o ensaio.

Procedimento

- Retirar dois tubos da caixa “Part 1” e assinalar um como B e outro como A;
- Pipetar 0,5ml de água desionizada ao tubo B e 0,5ml da amostra a analisar ao tubo A;
- Colocar uma saqueta de persulfato em cada frasco;
- Agitar vigorosamente os frascos durante 30 segundos;
- Colocar os dois tubos no digestor a 100°C durante exatamente trinta minutos;
- Após os trinta minutos, retirar os frascos do digestor e deixar repousar até atingirem a temperatura ambiente;
- Colocar uma saqueta de Reagente A em cada frasco;
- Agitar vigorosamente os frascos durante 30 segundos;
- Deixar os frascos repousarem por 3 minutos;
- Colocar uma saqueta de Reagente B a cada frasco;
- Agitar vigorosamente os frascos durante 30 segundos;
- Deixar os frascos repousarem por 2 minutos;
- Retirar dois tubos da caixa “Part 2” e assinalar um como B2 e outro como A2;
- Pipetar 2ml do frasco B para o frasco B2 e 2ml do frasco A para o frasco A2;
- Inverter lentamente os frascos durante 30 segundos, promovendo a homogeneização da solução;
- Ligar o espectrofotómetro e efetuar a leitura do frasco B2, calibrando o equipamento;
- Ler a amostra B2 e registar o seu valor.

Determinação do Acrylonitrile Adduct Product (AAP)

O método de determinação do AAP formado em cada uma das soluções do ensaio foi por cromatografia iónica. Foi utilizado este método pois é o único, no laboratório da FISIFE, que consegue eficientemente separar e quantificar o AAP dos outros compostos presentes na solução.

A separação dos compostos, como em qualquer cromatografia, acontece na coluna, onde estes passam da fase móvel, um eluente produzido no laboratório composto por bicarbonato de sódio e carbonato de sódio, para a fase estacionária da coluna, neste caso uma resina. Através da interação dos compostos com a resina da coluna obtêm-se diferentes tempos de retenção. Após a sua separação, os compostos são conduzidos até um detetor de condutividade que efetua a sua medição e regista num cromatograma. Um detetor de condutividade é composto por dois elétrodos de cargas opostas e mede a capacidade dos iões conduzirem a eletricidade. Através de uma curva de calibração previamente efetuada é possível determinar a concentração de AAP, através da área do pico correspondente ao seu tempo de retenção. O cromatógrafo iónico usado foi o Dionex *DX-80 Ion Analyzer*. Um exemplo do cromatograma obtido está representado na Figura 50 do Anexo I.

Além de permitir quantificar o AAP formado, esta medição possibilitou indiretamente o cálculo do acrilonitrilo que foi consumido na reação, tendo em conta a Equação 3.

Procedimento

- Ligar o cromatógrafo iónico e a bomba do efluente;
- Deixar estabilizar a bomba durante 30 minutos;
- Injetar no cromatógrafo 5ml de solução padrão de 100 ppm de AAP;

- Mudar para modo “*Load*” no programa do cromatografo iónico e iniciar a gravação do cromatograma;
- Após 20 minutos mudar para modo “*Inject*” no programa, terminando a cromatografia;
- Verificar se a resposta no cromatograma é coerente, com mínimo de concentração 93 ppm e máximo 107 ppm; caso não dê neste intervalo, o cromatografo não se encontra calibrado;
- Injetar 5ml da solução a analisar;
- Mudar para modo “*Load*” no programa do cromatografo iónico e iniciar a gravação do cromatograma;
- Após 20 minutos mudar para modo “*Inject*” no programa, terminando a cromatografia;
- Ler o cromatograma e registar o valor de concentração de AAP.

Resultados e Discussão

A- Caracterização Físico-Química do solvente N,N-Dimetilacetamida

Concentração de ácido acético e de N,N-dimetilamina

A concentração máxima de ácido acético e N,N-dimetilamina na solução do SR14 e nas soluções das balanças do DP é de 250 ppm e 10 ppm, respetivamente. Na Figura 14, estão representados os valores obtidos de concentração de ácido acético, enquanto na Tabela 8 os valores de concentração de N,N-dimetilamina no estudo comparativo.

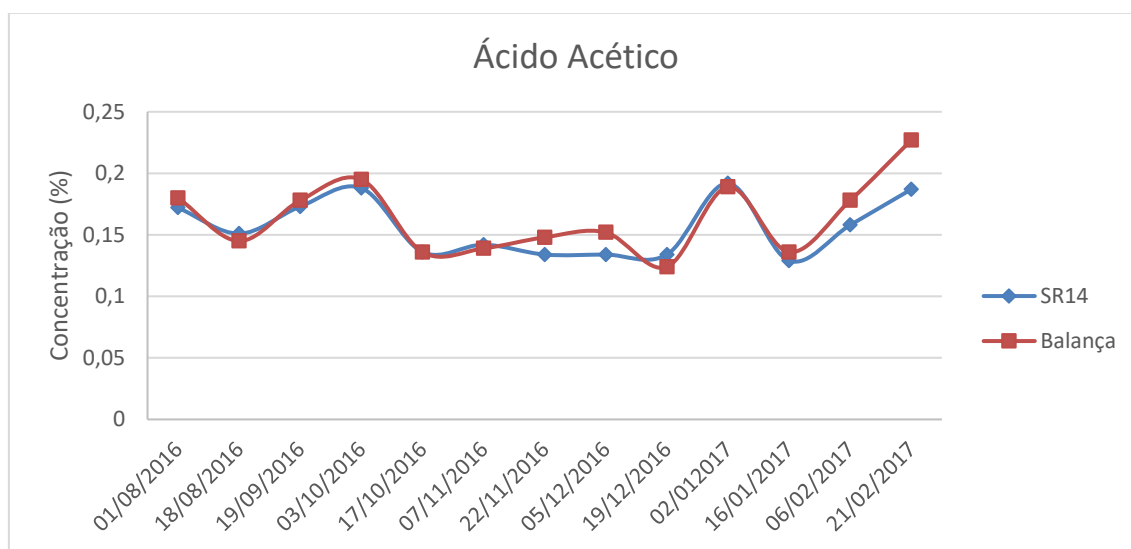


Figura 14 – Concentração de ácido acético nas soluções analisadas

Os valores da concentração de ácido acético não variam significativamente entre os dois locais de recolha, apesar do valor das soluções da balança serem ligeiramente superiores. Este facto poderá estar associado a erro experimental ou à possibilidade de alguma parte da N,N-dimetilacetamida ter começado a hidrolisar antes de chegar à área de *spinning*.

Tabela 8 – Concentração de N,N-dimetilamina nas soluções analisadas

Concentração de N,N-dimetilamina (ppm)		
Data	SR14	Balança
01/08/2016	4	1
18/08/2016	4	6
19/09/2016	2	1
03/10/2016	2	2
17/10/2016	10	3
07/11/2016	10	10
22/11/2016	13	14
05/12/2016	2	3
19/12/2016	<1	<1
02/01/2017	<1	<1
16/01/2017	1	<1
06/02/2017	<1	<1
21/02/2017	<1	<1

Os resultados obtidos para a concentração de dimetilamida, durante os meses de outubro e novembro, são anormalmente elevados. Estes valores possivelmente resultaram de uma adição em excesso de N,N-dimetilamina no processo de produção de solvente, visto terem sido obtidos nas mesmas amostras em que a concentração de ácido acético foi mais baixa. Por outro lado, verifica-se uma tendência de aumento na concentração de ácido acético nas amostras mais recentes, que pode significar que o caudal de alimentação da N,N-dimetilamina poderá ter sido reduzido em demasia.

Concentração de água

Devido à elevada afinidade entre a água e o solvente, concentração de água superior ao limite estipulado pela FISIFE, 0,08%, pode causar problemas graves no processo de produção de xarope. Concentrações elevadas de água diminuem a solubilidade do polímero no solvente. A diminuição da concentração de polímero no xarope, reduz a produtividade da extrusão da fibra e promove a produção de fibra mais porosa e de menor tenacidade.

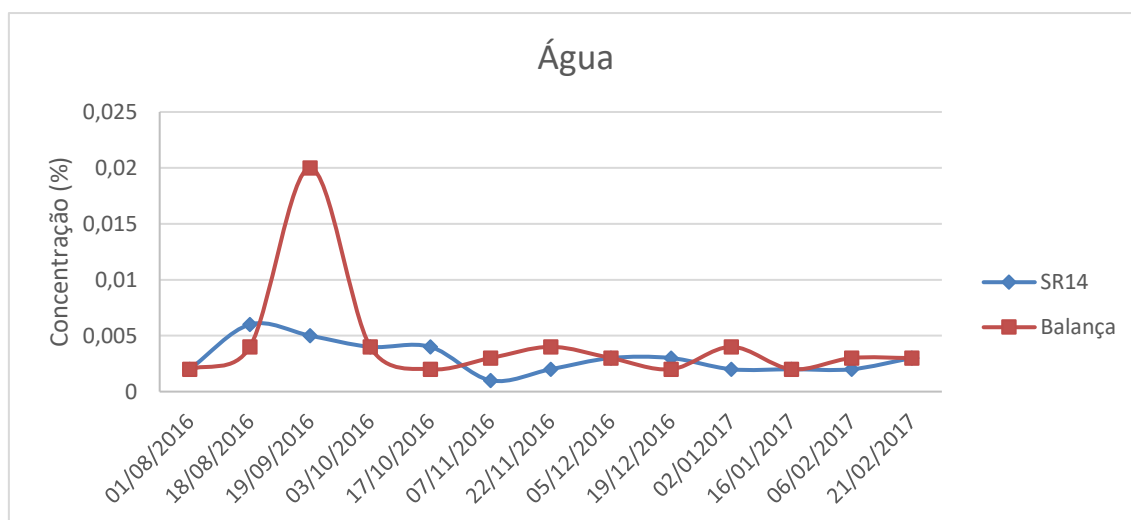


Figura 15 – Concentração de água nas soluções analisadas

Como é possível verificar os valores obtidos no estudo em ambas as soluções foram bastante inferiores ao estipulado. Este resultado é comprovado pelo facto de não terem sido relatados problemas no processo de produção de xarope, durante a realização do estudo comparativo. Por outro lado, estes valores asseguram que o processo de separação do solvente e água na área SR não apresenta nenhum défice de eficiência.

Concentração de N,N-dimetilformamida

A N,N-dimetilformamida é uma impureza do processo. É formada através da reação química entre a N,N-dimetilamina, proveniente da hidrólise do solvente, e o ácido fórmico, impureza das soluções de ácido acético dos corantes. Na área do SR, durante a recuperação do solvente, são efetuadas várias purgas com o propósito de remover a N,N-dimetilformamida. A Figura 16 representa os valores obtidos no estudo comparativo.

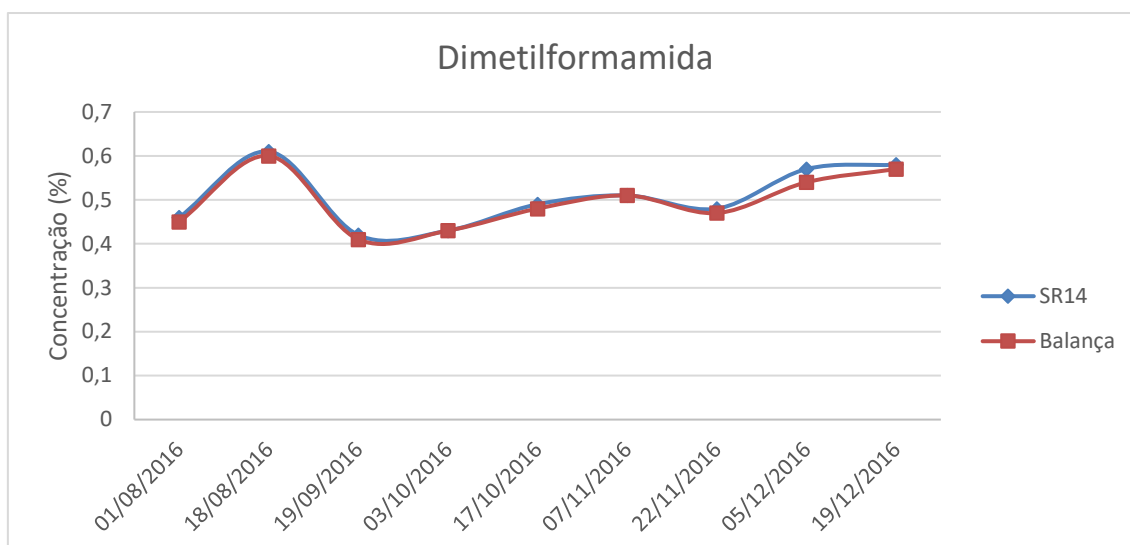


Figura 16 – Concentração de N,N-dimetilformamida nas soluções analisadas

Os valores obtidos no estudo provam que as purgas efetuadas na área SR não são suficientes para evitar a acumulação de N,N-dimetilformamida, visto que a concentração deste composto está, em média, cerca de cinquenta vezes superiores ao valor pretendido pela FISIFE e tem uma tendência ascendente.

Concentração de Ferro

O principal motivo pelo qual é necessário controlar o valor da concentração de ferro é que este promove o amarelecimento do xarope produzido na área DP. Saber-se com antecedência que o solvente encaminhado para a produção de xarope tem elevada concentração de ferro permite um ajuste antecipado nas receitas das cores das produções do planeamento. Evitando a produção de fibra acrílica com cor não conforme, segundo o pedido dos clientes.

Na Tabela 9 estão presentes os valores obtidos no estudo comparativo.

Tabela 9 – Concentração de ferro nas soluções analisadas

Concentração de ferro (ppm)		
Data	SR14	Balança
01/08/2016	<0,03	<0,03
18/08/2016	<0,03	<0,03
19/09/2016	<0,03	<0,03
03/10/2016	<0,03	<0,03
17/10/2016	<0,03	<0,03
07/11/2016	<0,03	<0,03
22/11/2016	<0,03	<0,03
05/12/2016	<0,03	<0,03
19/12/2016	<0,03	<0,03
02/01/2017	<0,03	<0,03
16/01/2017	<0,03	<0,03
06/02/2017	<0,03	<0,03
21/02/2017	<0,03	<0,03

As concentrações de ferro nas soluções analisadas durante o estudo foram sempre inferiores ao valor mínimo da reta de calibração do espectrofotómetro. Visto não ter existido nenhum aumento brusco na concentração de ferro, garante-se também que até ao momento nenhuma tubagem, acessório ou equipamento, por onde o solvente circule, necessite de reparação.

Índice de Refracção

O índice de refração das soluções permite saber de forma rápida e correta a pureza da N,N-dimetilacetamida na solução. Tipicamente o valor do índice de refração de uma solução com concentração de 98 a 99% de N,N-dimetilacetamida tem o valor de mínimo de 1,4351 e um valor máximo de 1,4380.

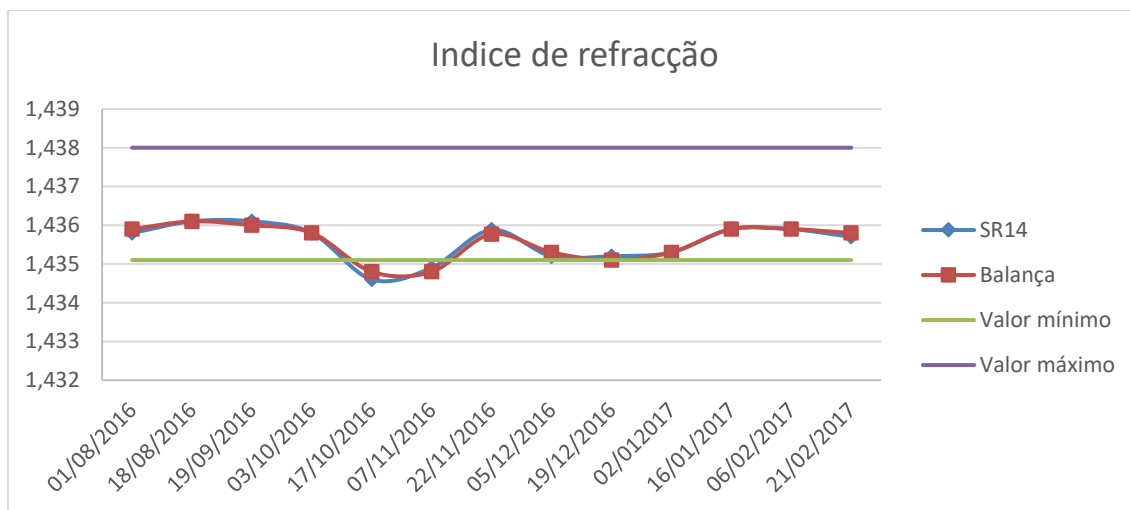


Figura 17 – Índice de refração das soluções analisadas

Os valores obtidos no dia 17 de outubro e 7 de novembro são inválidos, pois são inferiores ao mínimo do índice de refração. Estes valores permitiram descobrir um problema na calibração do refratómetro. O problema foi aparentemente corrigido, mas voltou a perder a calibração no final do ano civil de 2016. Este equipamento acabou por ser substituído por outro mais recente, tendo os valores do índice de refração voltado para os historicamente esperados, indicando uma pureza na ordem dos 99%.

Cor APHA

O valor de cor APHA permite perceber o amarelecimento da solução. Como é possível verificar pela Tabela 10, todas as soluções de solvente analisadas apresentaram valores inferiores à cor padrão APHA N°5.

Tabela 10 – Valor de Cor APHA obtido nas soluções analisadas

Cor APHA		
Data	SR14	Balança
01/08/2016	<5	<5
18/08/2016	<5	<5
19/09/2016	<5	<5
03/10/2016	<5	<5
17/10/2016	<5	<5
07/11/2016	<5	<5
22/11/2016	<5	<5
05/12/2016	<5	<5
19/12/2016	<5	<5

02/01/2017	<5	<5
16/01/2017	<5	<5
06/02/2017	<5	<5
21/02/2017	<5	<5

B- Monitorização de exposição do operador a emissões gasosas

N,N-dimetilacetamida

Valores obtidos nas amostras recolhidas estão condensados nas tabelas presentes no Anexo III

Sala de controlo da área DP

Apesar de não existir risco de evaporação de solvente na sala de controlo, este foi incluído no estudo por ser um local onde os trabalhadores da fábrica passam muito tempo. As amostras foram recolhidas duas vezes por mês, sempre no mesmo local. O local escolhido foi no centro da sala de controlo, exatamente a meia distância dos controlos e da porta de acesso à sala. Note-se que a sala de controlo está equipada com um sistema de exaustão do ar atmosférico.

Por ser um local crítico, foi considerado no estudo como valor máximo de concentração de N,N-dimetilacetamida no ar 3 ppm, em vez dos 10 ppm recomendados pelas organizações de saúde.

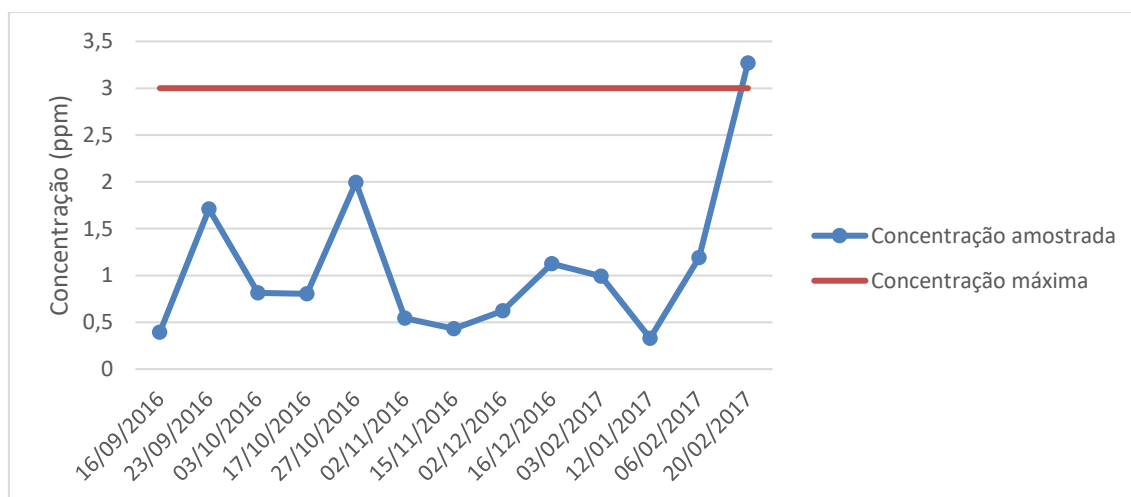


Figura 18 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na sala de controlo da área DP

O valor da amostra recolhida no dia 20 de fevereiro é notoriamente superior às anteriormente recolhidas. Este valor anormal foi recolhido num momento em que a fábrica se encontrava em processo de reativação, devido a uma paragem total, forçada por uma falha no fornecimento de vapor. Pelos resultados obtidos, confirma-se que a exaustão efetuada na sala de controlo é eficiente para quando esta se encontra estabilizada, mas precária para quando existem variações no processo.

Filtros da área DP

Foram recolhidas amostras na zona dos filtros em dois períodos distintos: durante a mudança dos panos dos filtros e em momentos de funcionamento normal, denominados de rotina. As amostras recolhidas em período de mudança de panos, foram recolhidas com o propósito de perceber os níveis de exposição dos trabalhadores a N,N-dimetilacetamida, enquanto as amostras recolhidas em funcionamento normal permitem estudar a eficiência da exaustão da zona. Os resultados encontram-se representados nas Figuras 19 e 20.

As amostras em funcionamento normal foram principalmente retiradas entre os pares de filtros de maiores dimensões, onde a probabilidade de evaporação de solvente é mais elevada, enquanto as amostras de mudança de panos foram recolhidas ao lado do filtro que sofreu intervenção.

Segundo o planeamento proposto, deveriam ser recolhidas pelos menos uma amostra de ar por mês em cada um dos períodos. Devido ao bom funcionamento do processo de preparação do xarope não foi necessário mudar os panos dos filtros durante o mês de novembro, não tendo sido recolhida a amostra de ar.

Cada filtro tem a sua chaminé de exaustão localizada por cima dos panos. A aspiração de todos os filtros é realizada pela mesma turbina, ou seja, os gases aspirados juntam-se todos numa só corrente, que é tratada posteriormente.

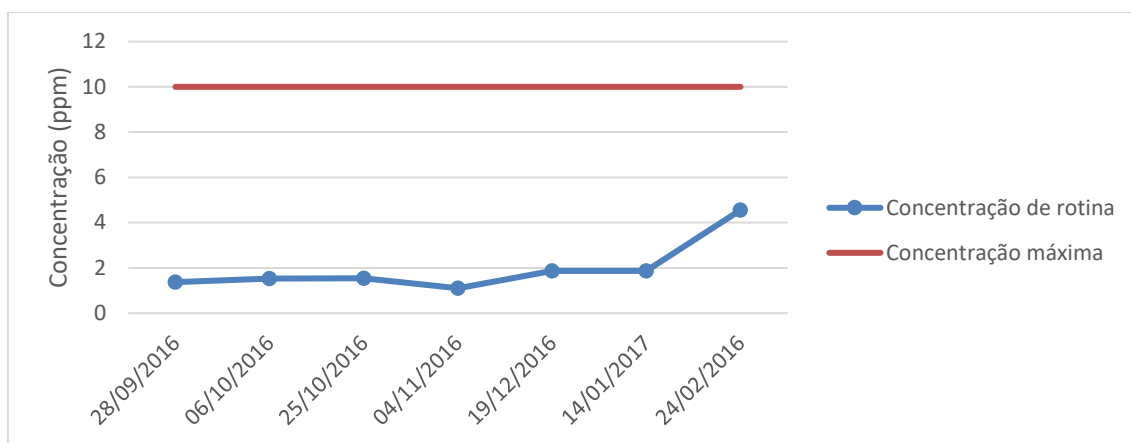


Figura 19 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida durante funcionamento normal dos filtros

Com exceção ao valor amostrado no dia 24 de fevereiro, a concentração média de N,N-dimetilacetamida não ultrapassa os 2 ppm, demonstrando a boa eficiência do sistema de exaustão. O valor obtido do dia 24 de fevereiro ainda é referente ao período de estabilização da fábrica após a paragem forçada, como referido anteriormente. Considerando individualmente os pares dos maiores filtros amostrados e ignorando o valor anómalo do dia 24, a média de concentração de N,N-dimetilacetamida no ar dos dois filtros é de 1,59 ppm. Por este motivo, é possível assumir que a exaustão é uniforme entre filtros.

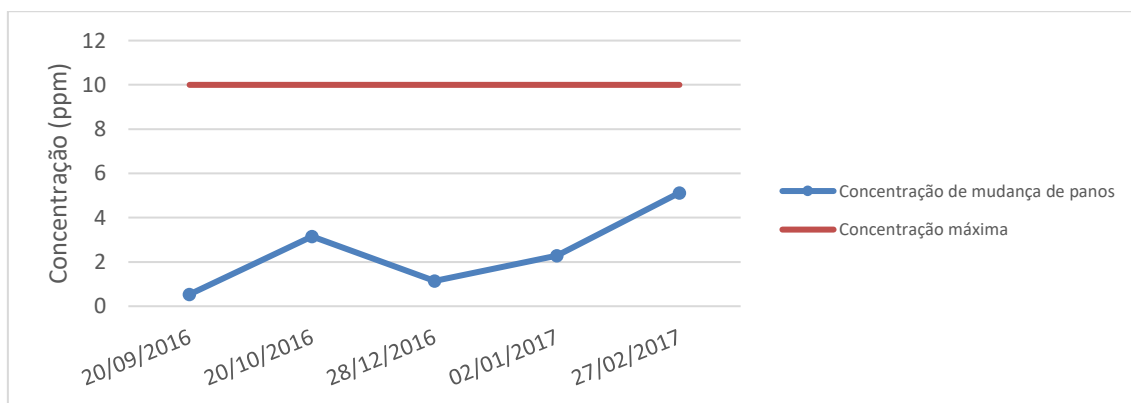


Figura 20 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida durante a mudança dos panos

Como seria de esperar, a concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar é superior durante a mudança dos panos, sendo exceção a primeira amostra. Durante a realização da amostragem de dia 20 de setembro, decorriam arranjos em equipamentos perto dos filtros, o que

fomentou a abertura de todas as portas da área, criando uma elevada corrente de ar levando à discrepância de valor por diluição com o ar fresco admitido.

Durante a mudança de panos, como medida preventiva, os operadores usam máscara integral e luvas até aos cotovelos. Estes equipamentos de proteção individual garantem que, caso existam salpicos de xarope, o contacto com a N,N-dimetilacetamida é evitado, não existindo adsorção de solvente pela pele e pelos olhos.

No mês de fevereiro foi iniciado um procedimento com o objetivo de melhorar a exaustão da área do filtro intervencionado durante a mudança de panos. O procedimento consistiu em fechar, com persianas de alumínio automáticas, as chaminés dos outros filtros, de forma a que o caudal de sucção da exaustão do filtro intervencionado aumentasse, diminuindo a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar circundante. O resultado obtido no dia 27 de fevereiro não reflete essa melhoria, muito provavelmente, não por má aplicação do procedimento, mas porque a fábrica poderia ainda estar a sofrer de instabilidade após a paragem.

Painel da área SP

O painel da área SP é o local onde estão inseridos todos os controlos e monitores que permitem efetuar alterações no comportamento das máquinas de *spinning*, onde é efetuada a operação de extrusão do xarope. Este local da área SP é muito frequentado pelos trabalhadores da área, onde estes, através dos controlos, conseguem gerir a produção. Apesar da N,N-dimetilacetamida não ser manuseada neste local, pelo motivo apresentado anteriormente e adicionalmente por se localizar perto das máquinas de extrusão, este local foi também incluído no estudo.

Foram realizadas duas amostragens ao ar por mês neste local, sendo que o equipamento de recolha foi colocado encostado ao painel de *spinning* no meio do mesmo. Foi considerado um valor máximo de concentração média de N,N-dimetilacetamida de 3 ppm no ar, pelos motivos já referidos. Os resultados da amostragem encontram-se na Figura 21.

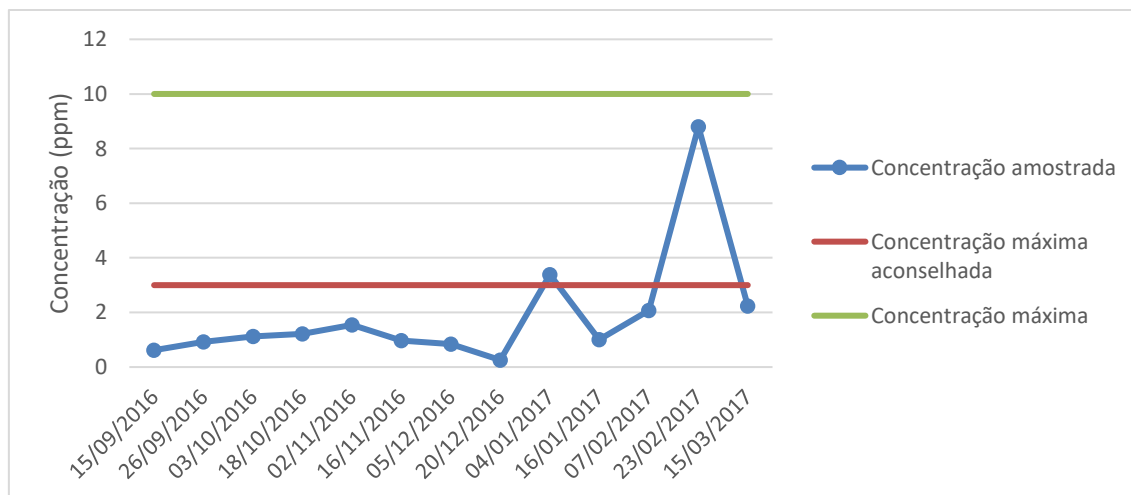


Figura 21 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida no painel da área SP

Excluindo os pontos referentes às amostras recolhidas dia 4 de janeiro e 23 de fevereiro, a concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar tendeu a manter-se inferior ao valor limite aconselhado de 3 ppm, mostrando que os trabalhadores em condições normais não correm risco de exposição ao solvente.

O valor do resultado obtido na amostra recolhida no dia 4 de janeiro é discrepante em relação aos restantes, mas sem existir fundamento para tal, visto não ter sido reportada nenhuma anomalia da atividade das máquinas de *spinning*. Na amostragem seguinte o valor de concentração já se encontra dentro dos valores esperados. Por outro lado, o valor da amostra

recolhida dia 23 de fevereiro representa, mais uma vez, o impacto de uma paragem forçada, pois enquanto a fábrica não estabilizar os valores de concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar podem chegar a valores críticos para a saúde dos trabalhadores.

Sala de jets da área SP

A sala de *jets*, como o próprio nome indica é a sala onde os *jets*, conjunto constituído pelos *spinnerets*, suportes e filtros, são limpos após utilização. Nesta sala, os *jets* são lavados com N,N-dimetilacetamida dentro de chuveiros próprios. A N,N-dimetilacetamida dissolve os restos de polímero que solidificaram, evitando assim o entupimento dos *spinnerets*. Além disso, esta sala serve também de guarda-roupa dos trabalhadores da área SP, por esse motivo a sala tem o seu próprio sistema de exaustão localizado no centro da mesma, por cima do local onde são armazenados os *spinnerets*.

Também por ser um local bastante frequentado pelos trabalhadores, foi imposto pelo Serviço de Higiene e Segurança um limite máximo aconselhado de 3 ppm. As amostras foram realizadas duas vezes por mês e o equipamento de recolha foi colocado ao lado do local onde são armazenados os *spinnerets*.

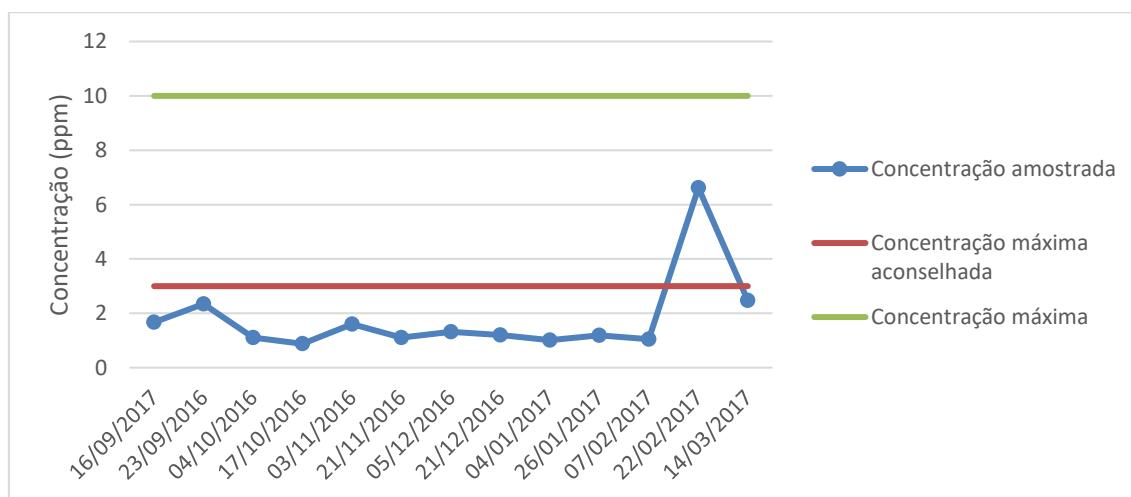


Figura 22 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na sala de *jets* da área SP

Pela análise da Figura 22, é possível perceber que a concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar é sempre inferior ao valor de concentração máxima aconselhável, quando excluído o valor da última amostra recolhida, evidenciando a eficiência da exaustão realizada. O valor de concentração de N,N-dimetilacetamida do dia 22 de fevereiro, é mais uma vez, referente a fase de estabilização da fábrica.

Analisando com mais detalhe os valores obtidos, é possível identificar que a concentração média de N,N-dimetilacetamida desde o mês de novembro que tende a estabilizar para um valor central de 1 ppm. Esta estabilização do valor obtido deveu-se aos trabalhos de renovação efetuados no equipamento de exaustão da zona.

Preparação de dispersões de pigmentos

Esta zona, como o nome indica, é onde as dispersões de pigmentos, usadas na produção de fibra pigmentada, são preparadas. Os pigmentos são moídos em moinhos de bolas e depois misturados, com agitação, em N,N-dimetilacetamida. A mistura dos pigmentos com a N,N-dimetilacetamida é efetuada num equipamento específico, e são depois injetados num *totte* de armazenamento, antes de serem introduzidos na máquina de *spinning* juntamente com o xarope produzido na área DP.

O equipamento onde a ocorre a mistura de solventes com os pigmentos é totalmente isolado, não existindo risco de evaporação de N,N-dimetilacetamida. O risco de exposição ocorre

durante a injeção de N,N-dimetilacetamida no equipamento e durante a transferência da dispersão do equipamento para o *totte*. Por este mesmo motivo, esta área foi introduzida no estudo de emissões. Foram realizadas duas amostragens por mês. O operador responsável pela preparação de pigmento usa máscara de proteção e luvas até aos cotovelos durante a realização da operação.

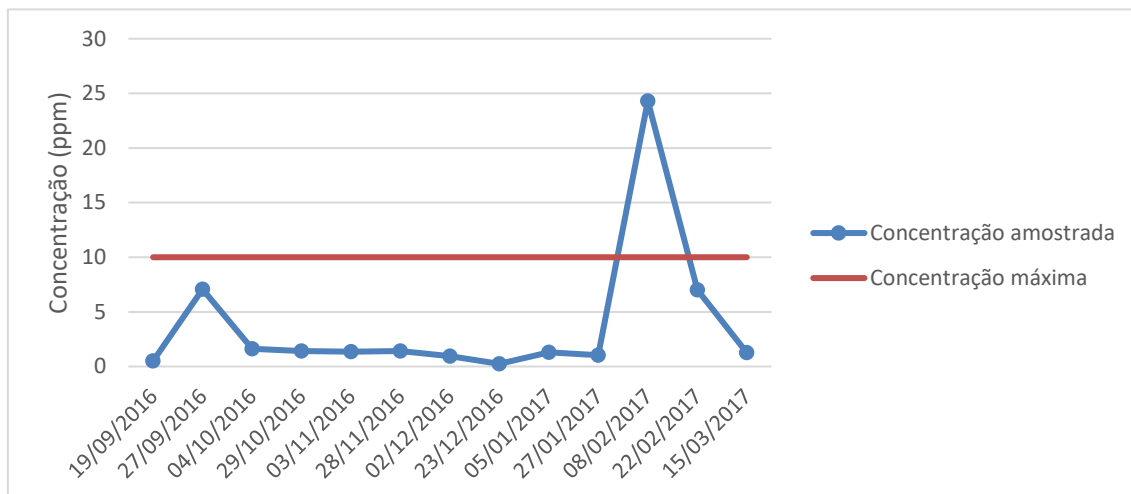


Figura 23 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na zona de preparação de dispersões de pigmento

Como é possível reparar, pela análise da Figura 23, os riscos de exposição do operador as emissões da N,N-dimetilacetamida são muito reduzidos, pois obtiveram-se baixas concentrações e o operador usa equipamentos de proteção individual. Os valores referentes às últimas duas amostragens poderiam refutar a premissa de segurança, por serem bastante elevados, mas tal não acontece, pois os valores podem ser justificados. Durante a recolha do valor referente a amostra recolhida no dia 8 de fevereiro, ocorreu um derrame de dispersão de pigmento sobre o equipamento de recolha, justificando assim os valores elevados. De forma semelhante ao que se aconteceu nas outras análises, o valor referente à amostra de 22 de fevereiro pode ser explicado pelo período de estabilização da fábrica após a paragem.

Corredores das máquinas de spinning

A FISIFE tem 10 máquinas de spinning. As máquinas estão agrupadas aos pares formando um corredor de acesso entre estas.

De todo o processo de produção de fibra acrílica, nas cubas de coagulação do xarope é, onde existe o maior risco de exposição dos trabalhadores à N,N-dimetilacetamida. Devido à elevada temperatura nos banhos das cubas de coagulação a N,N-dimetilacetamida facilmente evapora, aumentando severamente a sua concentração no ar. Apesar deste risco elevado, os trabalhadores não usam nenhum equipamento de proteção individual, além de luvas até aos cotovelos. Os operadores não podem usar fatos de proteção, pois é necessário que tenham o máximo de mobilidade possível, para resolverem os problemas durante a produção. Devido à elevada evaporação de água das cubas de banho, máscaras de proteção também não são aconselháveis devido ao risco de embaciamento das viseiras. Desta forma, foi instalado um poderoso sistema de ventilação e exaustão.

No centro e ao longo de cada corredor, foram colocados ventiladores que empurram ar atmosférico para o chão, enquanto no topo e ao longo de cada máquina foram colocados exaustores. Com este processo, o ar atmosférico empurra a N,N-dimetilacetamida que evapora para os exaustores mantendo o corredor isento de N,N-dimetilacetamida, como representado na Figura 24.

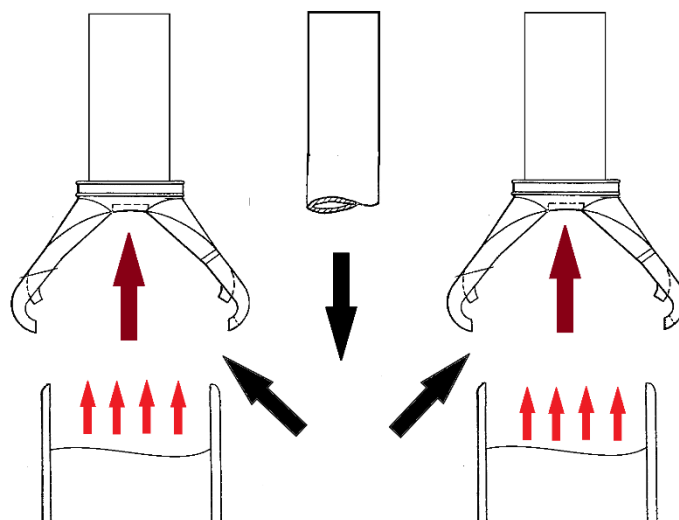


Figura 24 – Sistema de ventilação e exaustão do corredor. (adaptado⁵¹)

Foram recolhidas amostras de ar, pelo menos uma vez por mês em cada corredor. O equipamento foi colocado no centro do corredor e exatamente entre as cubas de coagulação de cada uma das máquinas pertencentes ao corredor, de forma a refletir os riscos de exposição dos trabalhadores à N,N-dimetilacetamida.

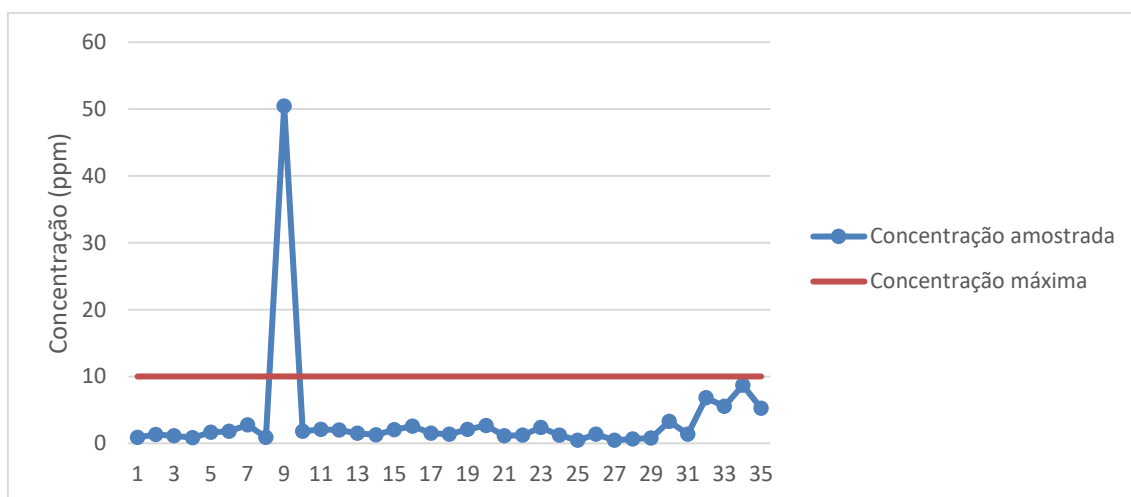


Figura 25 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida nos corredores das máquinas de *spinning*

Analisando superficialmente a Figura 25, é possível reparar que o valor da concentração de N,N-dimetilacetamida da recolha número nove é extremamente elevado, quando comparada com as restantes amostragens. A recolha desta amostra e a consequente análise do seu valor permitiu identificar que a ventilação, por motivos de avaria, não estava em funcionamento.

Sabendo então que a concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar rondaria os valores de 50 ppm sem o sistema de ventilação e exaustão, e reparando, pela análise da Figura 25, que não existe nenhuma amostra acima da concentração de 10 ppm, podemos inferir que o método aplicado pela FISPE, para evitar os riscos de exposição dos trabalhadores ao solvente, é extremamente eficiente e viável.

Foi ignorada a amostra número nove de forma a se conseguir estudar melhor a variação da concentração média de N,N-dimetilacetamida nas restantes amostras recolhidas.

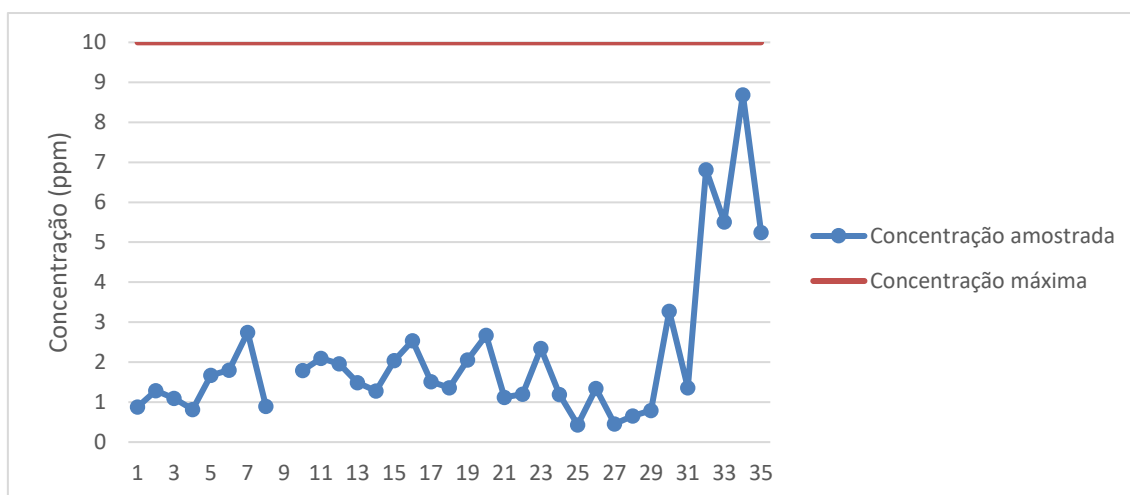


Figura 26 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida nos corredores das máquinas de *spinning*, sem amostra 9

O valor médio de concentração de N,N-dimetilacetamida nas amostras realizadas, como se verifica na Figura 26, tende sempre a rondar o valor central de 2 ppm, com a exceção das últimas quatro amostras recolhidas.

As últimas quatro amostras recolhidas foram realizadas nos dias 15, 16 e 17 de fevereiro e apesar de a fábrica estar a passar por um momento de estabilização do processo, durante as suas recolhas, estas não ultrapassam o valor máximo de concentração média de N,N-dimetilacetamida. Esta constatação, apoia a eficiência e a viabilidade do método aplicado pela FISIFE, pois no local onde se devia notar maior instabilidade no processo e consequentemente maior concentração de solvente no ar, tal não aconteceu, sendo esta inferior à concentração máxima permitida.

Analisando individualmente a eficiência do sistema de ventilação e exaustão de cada corredor, continuando a ignorar o valor da amostra nove, reparou-se que o corredor entre a máquina de *spinning* um e dois, apresentava uma média de valores de concentração superior às restantes, enquanto o corredor entre as máquinas nove e dez apresentava menor concentração. É possível constatar este facto na Tabela 11.

Tabela 11 – Médias das concentrações medidas em cada corredor

Corredor	Média das concentrações medidas (ppm)
Entre a maq.1 e maq.2	2,91
Entre a maq.3 e maq.4	2,06
Entre a maq.5 e maq.6	2,01
Entre a maq.7 e maq.8	1,98
Entre a maq.9 e maq.10	1,61

As máquinas um e dois são as mais antigas, enquanto as máquinas nove e dez as mais recentes. Analisando este facto, muito possivelmente, o corredor das máquinas um e dois pode necessitar muito brevemente de algum tipo de reparação ou até mesmo de novos equipamentos de ventilação e exaustão, pois estes evidenciam que já não estão a funcionar nas melhores condições.

Recentemente, as cubas de coagulação de cada uma das máquinas, foram alvo de intervenção. Foram instaladas vitrines de plástico envoltas das mesmas com portas móveis, com objetivo de uma maior proteção para os trabalhadores aos riscos de exposição. Durante as recolhas, foi assinalado o estado em que as portas estavam, de forma a estudar a sua influência nas amostras recolhidas. Consideraram-se três cenários possíveis: a porta de cada uma das

máquinas fechadas, denominado de duas portas fechadas (2PF); a porta de cada uma das máquinas aberta, denominado de duas portas abertas (2PA); e uma máquina com a porta aberta e a outra com a porta fechada (PA/PF). Foram efetuadas as médias dos valores obtidos para cada caso, compiladas na Tabela 12. Mais uma vez excluiu-se o valor da amostra 9.

Tabela 12 – Médias das concentrações medidas para cada estado das portas

Estado	Média das concentrações medidas (ppm)
Duas portas abertas	2,47
Duas portas fechadas	1,90
Uma porta aberta e a outra fechada	2,25

Como seria de esperar, quando as portas das duas máquinas se encontram encerradas, a concentração de N,N-dimetilacetamida foi inferior. Portanto, para maior proteção dos trabalhadores, estes devem ser informados que têm de manter as portas das máquinas fechadas, sempre que possível.

Pan-dryer da área SR

O *Pan-dryer* é um equipamento localizado na área de recuperação de solvente. Toda a área de recuperação de solvente é ao ar livre, ou seja, não existem paredes a limitar o espaço. Este equipamento serve para purgar os sólidos presentes nas soluções de solvente provenientes da área SP. As soluções de solvente são enviadas para o *pan-dryer* e depois vaporizadas, ocorrendo a separação entre os sólidos e o solvente.

Por não existir forma de remover continuamente os sólidos extraídos do *pan-dryer*, este tem de ser aberto de forma manual, sendo os sólidos removidos por um trabalhador. Por esta operação ser realizada por um trabalhador e por ser um equipamento que vaporiza intencionalmente a N,N-dimetilacetamida, tornou-se crítico incluir este local no estudo de emissões, em primeiro lugar para quantificar o risco de exposição do trabalhador e, em segundo lugar, para verificar se existem fugas de solvente no equipamento.

Foram recolhidas duas amostras do ar em redor do *pan-dryer*, uma vez por mês. Uma das amostras foi sempre recolhida durante a operação de abertura e remoção dos sólidos, enquanto a outra, foi recolhida durante o funcionamento de rotina do equipamento. Em ambas as recolhas foi sempre colocado o dispositivo recolha do lado esquerdo da porta do *pan-dryer*.

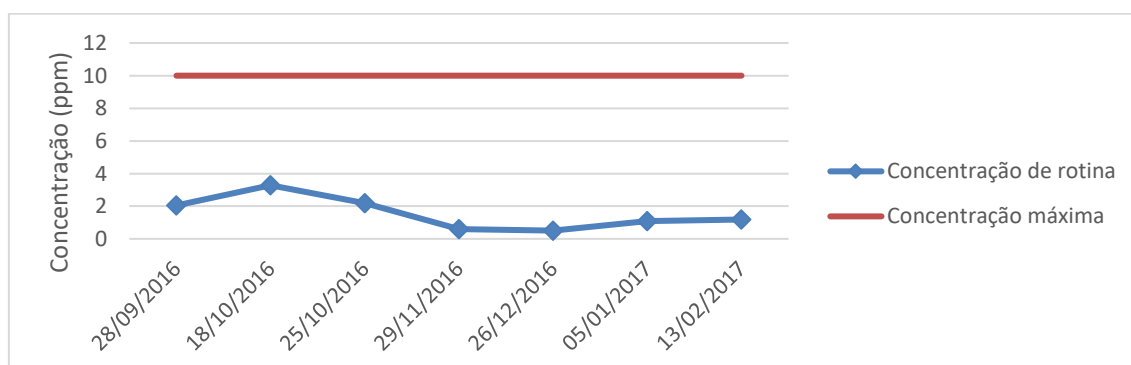


Figura 27 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida no *pan-dryer* em rotina

Por um lado, pelo facto de o equipamento estar localizado no exterior, seria de esperar que a concentração de N,N-dimetilacetamida fosse nula ou não detetável pelo método de recolha aplicado, devido às correntes de vento provenientes do rio. Mas analisando a Figura 27 é possível verificar que existe, em média, ao longo do estudo efetuado uma concentração de N,N-dimetilacetamida de 1 ppm. Este resultado pode ser indício da existência de fugas recorrentes de

N,N-dimetilacetamida exclusivamente no *pan-dryer*, ou até mesmo noutros equipamentos do processo de recuperação de solvente.

É possível verificar uma tendência, ainda que ligeira, de diminuição da concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar. Esta tendência pode estar relacionada com o facto dos meses de dezembro, janeiro e fevereiro terem sido particularmente chuvosos e ventosos. A água da chuva, na sua queda descendente, facilmente absorve a N,N-dimetilacetamida no ar, reduzindo a concentração da mesma. O vento promoveu a diluição da N,N-dimetilacetamida no ar circundante.

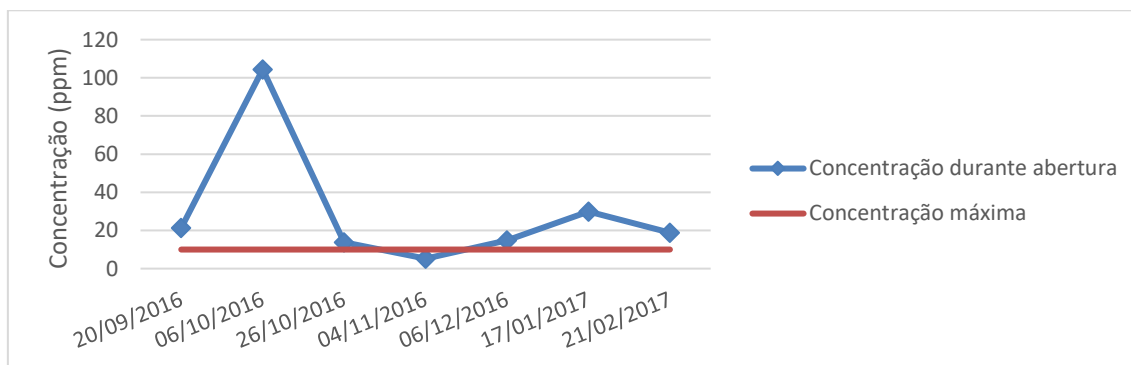


Figura 28 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida no pan-dryer durante abertura

Por outro lado, durante a abertura e limpeza do *pan-dryer* os valores de concentração de N,N-dimetilacetamida no ar são claramente superiores, tornando essencial que o operador responsável pela abertura e limpeza use equipamentos de proteção individual. O operador utiliza máscara e luvas até aos cotovelos. Durante a recolha da amostra do dia seis de outubro, existiam ventos fortes encontrando-se o equipamento em questão localizado a favor do vento, por esse motivo foi recolhida mais N,N-dimetilacetamida, portanto essa amostra não reflete as concentrações normais.

O *pan-dryer* é aberto todos os dias por volta da mesma hora, independentemente da concentração de resíduos necessários remover. Este procedimento é inadequado para o objetivo do *pan-dryer*, pois os resíduos dos sólidos retirados do *pan-dryer* ou apresentam um estado mais pastoso ou mais diluído consoante o nível de concentração dos sólidos. Foi apontado o estado em que se encontravam os resíduos, para posteriormente ser analisado se este teria impacto na concentração média de N,N-dimetilacetamida recolhida. As médias das recolhas para cada tipo, excluindo o valor da amostra recolhida dia seis de outubro, por ser um valor *outlier*, estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 – Estado dos resíduos de sólidos removidos no pan-dryer.

Estado	Média das concentrações medidas (ppm)
Pastoso	13,16
Diluído	23,38

Como seria de esperar, quando os resíduos removidos se encontram mais pastosos, libertam aproximadamente metade da N,N-dimetilacetamida do que quando os resíduos se encontram mais diluídos, logo o *pan-dryer* deverá ser aberto não numa hora específica, mas sim dependente da concentração de resíduos a remover.

Máquina de spinning da instalação piloto

Na instalação piloto existe uma máquina de *spinning* com só um *jet* e conseqüentemente um *spinneret*. Esta máquina de *spinning* é utilizada sempre que existe necessidade de testar novas melhorias ao processo de produção de fibras têxteis ou de percursos de fibras de carbono.

Como é só uma máquina de extrusão e só com um *jet*, não é rentável aplicar o mesmo sistema de ventilação e extração dos corredores das máquinas de *spinning* da área SP. Assim sendo, existem exaustores por cima e ao longo de toda a máquina de *spinning*. O xarope usado na máquina de *spinning* pode ser produzido previamente na instalação piloto ou pode ser usado diretamente xarope produzido na fábrica.

Segundo o planeamento, deveriam ser efetuadas duas recolhas de ar na instalação piloto por mês, sendo uma durante o arranque da máquina e outra durante a sua rotina. Nos meses de dezembro e janeiro, dos anos 2016 e 2017 respetivamente, estas recolhas não foram realizadas por incompatibilidade de horários. Devido ao tempo que os operadores da Instalação Piloto se encontram em contacto com a máquina de *spinning*, foi assumido como concentração máxima aconselhável de 3 ppm. Na Figura 29 estão representadas as amostras retiradas nos outros meses do estudo.

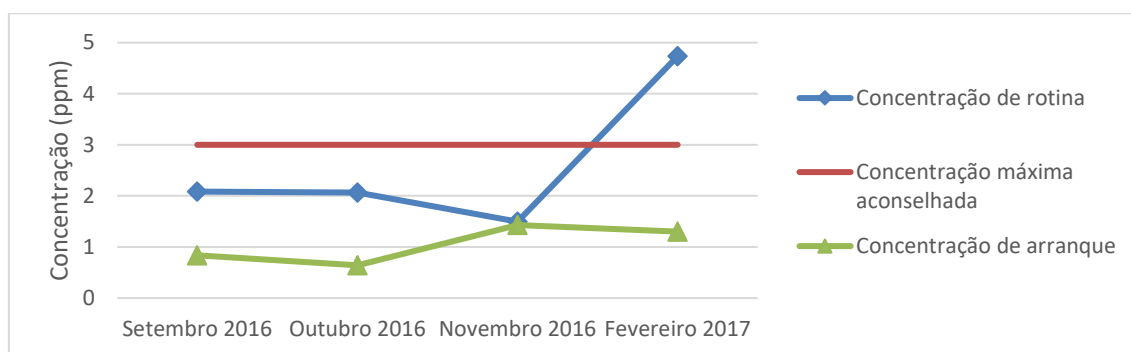


Figura 29 – Concentração média de N,N-dimetilacetamida na instalação piloto

A concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar durante o arranque da máquina é inferior às amostras recolhidas de rotina, sendo esta conclusão inconsistente com o expectável. As operações efetuadas no arranque da máquina de *spinning*, envolvem várias purgas, onde a N,N-dimetilacetamida presente no xarope, fica em contacto com o ar atmosférico, podendo promover a sua evaporação e aumentando a sua concentração no ar.

O equipamento de recolha, durante a amostragem dos arranques, não ficou estático num local. Quando é efetuada a amostragem de rotina, o equipamento permanece sempre ao lado da cuba de coagulação durante toda a operação de recolha. Durante a amostragem dos arranques, o equipamento foi sempre colocado ao lado do local onde estava a ser realizada a purga de xarope. Quando as purgas terminavam, era colocado ao lado da cuba de coagulação até a produção estabilizar.

Durante o arranque da máquina, eram ligados exaustores com braços móveis, que eram colocados ao lado dos locais onde eram efetuadas as purgas. Face aos resultados obtidos nas amostras, apesar do risco de exposição do trabalhador durante o arranque ser maior, tal não se reflete na realidade, devido à elevada eficiência dos exaustores secundários instalados, quando comparados com o exaustor da cuba de coagulação.

Acrilonitrilo e Acetato de Vinilo

A área CP está dividida em duas zonas idênticas, o lado L3, onde é realizada a polimerização, a filtração e peletização do polímero para produção de fibra acrílica com aplicações têxteis e o lado P2, onde são efetuadas as mesmas operações relativamente ao polímero precursor de fibras de carbono.

As análises à zona P2 só foram efetuadas quando esta estava em funcionamento. A FISIFE realiza campanhas esporádicas de produção de precursor de fibra de carbono e suprime a produção após ter enchido o silo de armazenamento do polímero P2. A FISIFE trabalha assim, nos dias de hoje, pois a área CP produz polímero precursor de fibra de carbono mais depressa do

que a área SP, mais concretamente a máquina 10, o consegue extrudir. Assim que esta começar a trabalhar em pleno, a zona P2 da área CP irá começar a trabalhar em contínuo.

Apesar de área P2 não utilizar acetato de vinilo como monómero do processo de produção, este composto também foi alvo de quantificação nas amostras recolhidas, pois as zonas são muito próximas uma da outra e pode ocorrer contaminação de acetato de vinilo no ar dessa zona.

Sala de controlo da área CP

De forma semelhante ao motivo pela qual foram recolhidas amostras na sala de controlo da área DP, apesar de não serem manuseados nenhum dos dois monómeros na sala de controlo, este é um local onde os trabalhadores passam muito tempo, portanto existe a necessidade de analisar os riscos de exposição destes a compostos tóxicos.

Os resultados obtidos das amostras recolhidas no centro da sala de controlo foram sumariados na Tabela 14.

Tabela 14 – Concentração no ar de acetato de vinilo e acrilonitrilo na sala de controlo

Data	Concentração (ppm)	
	Acetato de vinilo	Acrilonitrilo
06/09/2016	<0,2	<0,2
07/09/2016	<0,2	<0,2
08/09/2016	<0,2	<0,2
09/09/2016	<0,2	<0,2
12/09/2016	<0,2	<0,2
12/09/2016	<0,2	<0,2
15/09/2016	<0,2	<0,2
14/10/2016	<0,2	<0,2
02/11/2016	<0,2	<0,2
20/12/2016	<0,2	<0,2
26/01/2017	<0,2	<0,2
27/01/2017	<0,2	<0,2
27/02/2017	<0,2	<0,2

As amostras datadas de doze de setembro foram recolhidas às dez horas da manhã e às três horas da tarde, respetivamente.

Todos os valores obtidos foram inferiores ao último ponto da reta de calibração, tendo sido classificados como menores, invés dos valores medidos, pois abaixo de 0,2 ppm, o valor obtido pode não seguir a reta de calibração, acumulando um erro na quantificação.

Pelos valores obtidos, é possível assumir que o risco de exposição dos trabalhadores aos dois compostos é muito reduzido, estando o sistema de exaustão a ser bastante eficiente.

Reatores L3

A zona dos reatores é composta por quatro reatores, três idênticos e um com um volume menor. As amostras foram retiradas exatamente no meio dos quatro reatores. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor dos reatores L3

Data	Concentração (ppm)	
	Acetato de vinilo	Acrilonitrilo
15/09/2016	<0,2	<0,2
14/10/2016	<0,2	<0,2
02/11/2016	<0,2	0,58
20/12/2016	0,72	0,56
26/01/2017	<0,2	0,33
27/01/2017	<0,2	0,33
27/02/2017	<0,2	<0,2

Em média os valores obtidos nas amostras retiradas são bastante positivos, sendo muito pequeno o risco de exposição para os trabalhadores que mantenham atividade, ou passem junto aos reatores. Como são utilizadas menores concentrações de acetato de vinilo do que acrilonitrilo no processo de polimerização os valores de concentração de acetato de vinilo no ar tendem a ser inferiores aos de acrilonitrilo. O valor obtido no dia 20 de dezembro para a concentração de acetato de vinilo é anômalo, pois são usadas concentrações inferiores de acetato de vinilo em relação a concentração de acrilonitrilo na polimerização.

Peletizador L3

As amostras referentes à zona do peletizador do L3, foram retiradas à saída do peletizador, antes de as *pellets* entrarem no secador.

Esta zona está caracterizada como perigosa sendo obrigatório o uso de máscara de proteção, diminuindo assim o risco de exposição dos trabalhadores aos dois monómeros. Sempre que existe alguma perturbação na fase de recuperação de monómeros que não reagiram, quer na coluna de recuperação de monómeros, quer no processo de lavagem e filtração, efetuado no filtro de rotativo L3, é de esperar que a concentração do acetato de vinilo e de acrilonitrilo no ar desta zona aumente.

Tabela 16 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor do peletizador L3

Data	Concentração (ppm)	
	Acetato de vinilo	Acrilonitrilo
15/09/2016	0,2	0,6
14/10/2016	0,2	0,4
02/11/2016	1,0	19,1
20/12/2016	0,2	1,1
26/01/2017	<0,2	10,4
27/01/2017	0,3	7,9
27/02/2017	<0,2	<0,2

Como seria de esperar, os valores obtidos variam bastante de amostra para amostra, existindo amostras com concentrações ínfimas dos dois compostos, como na amostra retirada dia 27 de fevereiro, e outras com concentrações perigosas para a saúde humana de acrilonitrilo, como na amostra de dia 2 de novembro.

A caracterização do local como perigoso e a obrigatoriedade do uso de máscara de proteção, segundo os dados obtidos, é correta.

Filtro rotativo P2

O filtro rotativo do polímero P2 é idêntico ao do polímero L3, mas bastante mais pequeno, pois o caudal de alimentação do mesmo é inferior, visto só existir, por enquanto, um único reator a produzir o polímero precursor de fibra de carbono. Os valores de concentração obtidos das amostras recolhidas foram compilados na Tabela 17.

Tabela 17 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor do filtro rotativo P2

Concentração (ppm)		
Data	Acetato de vinilo	Acrilonitrilo
06/09/2016	<0,2	9,4
07/09/2016	<0,2	9,6
08/09/2016	<0,2	<0,2
09/09/2016	<0,2	<0,2
12/09/2016	<0,2	0,5
12/09/2016	<0,2	2

Segundo os dados recolhidos, por um lado, a contaminação do ar por acetato de vinilo, em redor do filtro rotativo P2, aparenta ser insignificante. Por outro, os valores obtidos de concentração de acrilonitrilo variam bastante nas amostras recolhidas.

As amostras dos dias seis e sete de setembro e a segunda do dia doze do mesmo mês, foram recolhidas cerca de duas horas após a abertura do filtro, isto porque, por vezes o tambor rotativo do filtro acumula polímero, não realizando assim uma lavagem e filtração eficiente da solução proveniente do reator P2. Portanto, sempre que a quantidade de polímero acumulado compromete a operação de filtração e lavagem, é necessário proceder à abertura e limpeza do tambor do filtro rotativo de vácuo. Foram quantificadas concentrações de acrilonitrilo iguais ou superiores ao valor máximo permitido pela Organização Mundial de Saúde. De notar ainda que, a diferença díspar de concentração de acrilonitrilo entre as duas primeiras e a última amostra recolhida prende-se com o facto de o filtro rotativo ter sido mal fechado, estando a pingar solução de lavagem, durante as recolhas das amostras que apresentam maior concentração de acrilonitrilo.

Portanto, segundo os dados obtidos, será de esperar, em condições de funcionamento normal, uma concentração de acrilonitrilo no ar inferior a 0,5 ppm. Concluiu-se ainda que duas horas após a abertura do filtro, esta concentração ainda seja superior aos limites máximos. Concluiu-se finalmente que, sempre que o filtro era aberto, a concentração no ar era superior a 10 ppm.

Peletizador P2

De forma semelhante as amostras recolhidas no peletizador L3, as amostras recolhidas no peletizador P2 foram efetuadas à saída do peletizador antes dos *pellets* entrarem no secador. Esta zona também estava caracterizada como zona perigosa, onde o uso de máscara de proteção era obrigatório. Os valores de concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo das amostras recolhidas nesta zona são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Concentração de acetato de vinilo e acrilonitrilo no ar em redor do peletizador P2

Concentração (ppm)		
Data	Acetato de vinilo	Acrilonitrilo
06/09/2016	0,3	13,4
07/09/2016	0,2	8,3
08/09/2016	<0,2	5,9
09/09/2016	0,2	5,54

12/09/2016	0,3	9,3
12/09/2016	0,3	13,3
27/01/2017	0,6	95,36

Como é possível verificar pelo resultado das amostras, era possível existir contaminação de acetato de vinilo no ar em redor do peletizador P2, vindo do peletizador L3. Os valores de concentração de acrilonitrilo no ar tendiam a ser cerca de 10 ppm, excluindo o valor da amostra retirada dia 27 de janeiro, portanto quase sempre cinco vezes superiores ao valor máximo permitido para um turno de 8 horas. Portanto, mais uma vez, a caracterização do local como perigoso é acertada.

O valor da concentração de acrilonitrilo da amostra datada de dia 27 de janeiro, foi recolhido quando foram reportados problemas na fase de recuperação de monómeros. Assim, este valor poderia representar a concentração de acrilonitrilo no ar quando voltarem a existir limitações no processo de recuperação de monómeros por reagir.

C- Mitigação do acrilonitrilo no efluente líquido

Escolha das concentrações de bissulfito de sódio para mitigação

Visto que o objetivo deste estudo é mitigar diferentes volumes com diferentes concentrações de acrilonitrilo dos efluentes deslocados para a fossa e que estes variam bastante consoante a produção da fábrica, pretendeu-se analisar a velocidade de mitigação usando diferentes concentrações do composto mitigante, neste caso bissulfito de sódio, ao longo das diferentes concentrações de acrilonitrilo. Desta forma, foi possível estudar a relação da massa de bissulfito de sódio a adicionar consoante a concentração de acrilonitrilo a mitigar, o volume do mesmo e o tempo que se pretendia despendar na realização do processo de mitigação.

O primeiro passo na escolha das concentrações a usar foi perceber se colocando apenas a concentração estequiométrica de bissulfito de sódio, esta era suficiente para mitigar todo acrilonitrilo presente numa solução.

Desta forma realizou-se um teste em que se tentou mitigar todo o acrilonitrilo de uma solução com 1000 ppm usando a concentração estequiométrica de bissulfito de sódio. Este teste foi realizado numa solução com um volume de 250ml. O *erlenmeyer* onde foi realizado o teste foi selado, de forma a evitar a evaporação do acrilonitrilo e do bissulfito de sódio. O *erlenmeyer* durante o teste foi colocado num *mini-shaker* que mantinha a solução perfeitamente agitada, com uma velocidade de agitação de 250 rpm e uma temperatura de 30°C. Os resultados obtidos estão representados na Figura 30.

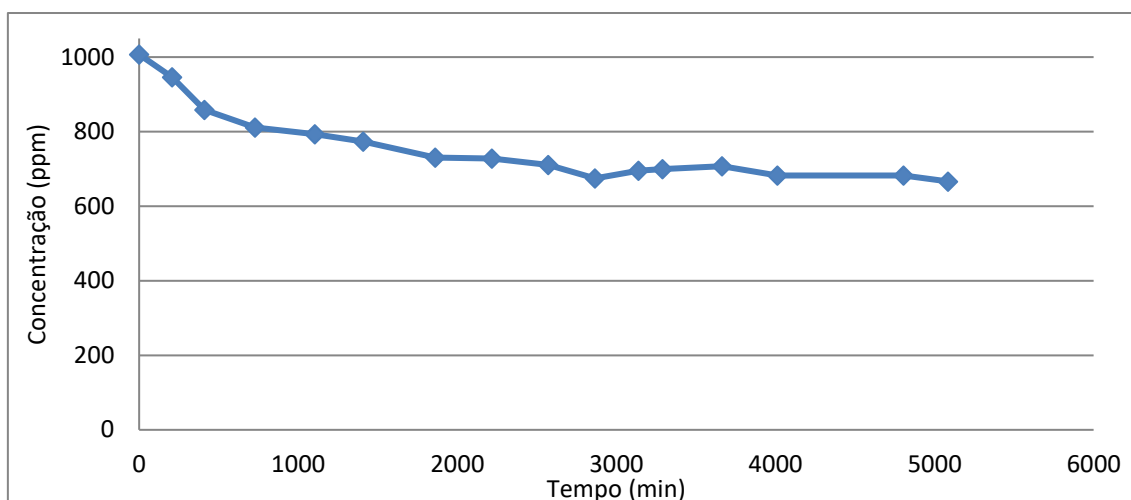


Figura 30 – Variação da concentração de acrilonitrilo no teste, usando a concentração estequiométrica de bissulfito de sódio

Como é possível verificar pela análise da figura, não é possível mitigar todo acrilonitrilo usando a concentração estequiométrica de bissulfito de sódio, tendo a solução entrado em equilíbrio com uma concentração de acrilonitrilo de cerca de 660 ppm.

Observado este fenômeno, foram realizados mais dois testes. Desta vez tentou-se mitigar o acrilonitrilo usando cinco e doze vezes a concentração de estequiometria de bissulfito de sódio. As condições usadas neste teste foram as mesmas do primeiro teste, ou seja, solução selada, velocidade de agitação de 250 rpm e temperatura de 30°C. Os resultados do teste estão representados na Figura 31. A série CD5 e a série CD12 correspondem às soluções onde foi usada cinco e doze vezes a concentração de estequiometria de bissulfito de sódio, respectivamente.

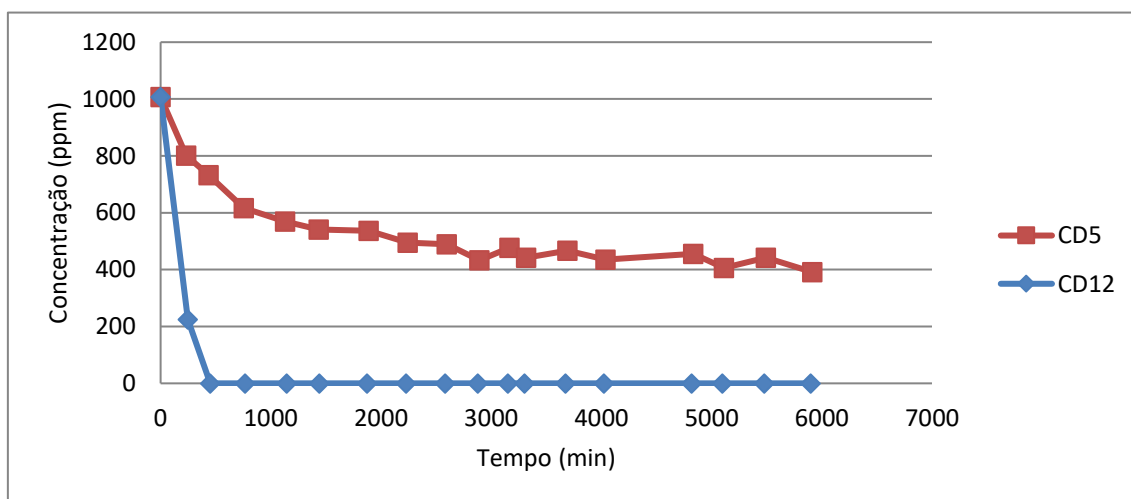


Figura 31 – Variação da concentração de acrilonitrilo no teste, usando 5 e 12 vezes concentração estequiométrica de CD

Pela análise da variação da concentração do acrilonitrilo, é possível verificar que solução onde foi usada cinco vezes a concentração de estequiometria de bissulfito de sódio não neutralizou todo o acrilonitrilo, tendo a solução entrado em equilíbrio com cerca de 400 ppm de acrilonitrilo. Por outro lado, a solução onde foi usada doze vezes a concentração de estequiometria neutralizou completamente ao acrilonitrilo na solução em menos de 500 minutos.

Observando os resultados do teste e querendo-se obter diferentes velocidades de mitigação escolheu-se usar seis diferentes concentrações de bissulfito de sódio. As concentrações escolhidas foram: a concentração CD1, correspondente a concentração estequiométrica; a concentração CD3, correspondente a três vezes a concentração estequiométrica; a concentração CD5, correspondente a cinco vezes a concentração estequiométrica; a concentração CD7, correspondente a sete vezes a concentração estequiométrica; a concentração CD9, correspondente a nove vezes a concentração estequiométrica; e a concentração CD12, correspondente a doze vezes a concentração estequiométrica.

Estas concentrações foram usadas em três ensaios: o primeiro ensaio com o objetivo de mitigar uma solução com 1000 ppm de acrilonitrilo, denominada de 1000AN, o segundo para mitigar uma solução com 600 ppm de acrilonitrilo, denominada de 600AN, e o terceiro para mitigar uma solução com 300 ppm de acrilonitrilo, denominada de 300AN.

Em todos os ensaios as soluções não foram tapadas, sendo agitadas a 250 rpm e mantidas a 30°C, de forma a tentar simular ao máximo as condições presentes na fossa. Pois esta é ao livre, possui uma pequena bomba que faz a recirculação do volume de efluente retido e tem uma temperatura média de 30°C.

Ensaio de mitigação de solução com 1000 ppm de acrilonitrilo

O ensaio de mitigação foi iniciado no dia 30 de janeiro de 2017 e foi realizado durante quatro dias. A concentração real da solução 1000AN foi de 1090 ppm de acrilonitrilo.

Na Tabela 19, estão compiladas as massas de metabissulfito de sódio colocadas em cada amostra de 200ml da solução 1000AN. Os cálculos efetuados estão representados no procedimento do subcapítulo “Preparação da massa de metabissulfito”.

Tabela 19 – Massas de meta-bissulfito de sódio colocadas em cada uma das soluções do primeiro ensaio

Solução	Massa de Meta-bissulfito de sódio teórica (g)	Massa de Meta-bissulfito sódio colocada (g)
1000AN/CD1	0,3653	0,3653
1000AN/CD3	1,0959	1,0958
1000AN/CD5	1,8265	1,8268
1000AN/CD7	2,5572	2,5571
1000AN/CD9	3,2878	3,2875
1000AN/CD12	4,3837	4,3834

Os resultados da variação da concentração de acrilonitrilo na solução estão representados na Figura 32.

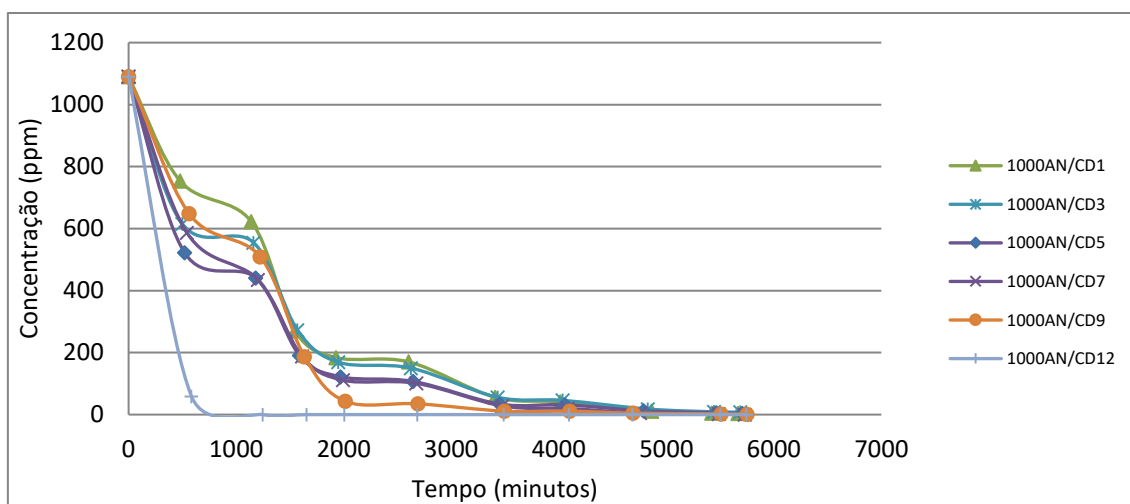


Figura 32 – Variação da concentração de acrilonitrilo no primeiro ensaio

Em todas as soluções, o acrilonitrilo foi neutralizado antes dos 6000 minutos. É possível verificar pela análise das curvas formadas que, aparentemente, quanto maior a concentração introduzida na solução, mais rapidamente acontece a mitigação do acrilonitrilo nela presente.

Devido à variação dos valores medidos pelo cromatógrafo gasoso, tornava-se difícil comparar a velocidade de mitigação de cada uma das soluções. De forma a conseguir-se analisar melhor a variação da concentração de acrilonitrilo e conseqüentemente a velocidade, efetuou-se, com a ajuda do suplemento *Solver* do Excel, uma aproximação dos resultados experimentais a uma reta contínua. Para a escolha da equação da reta foram apenas usados ajustes matemáticos e não mecanismos reacionais. Portanto apesar dos valores obtidos nas curvas ajustadas se comportarem como os experimentais obtidos nestes ensaios, não devem ser considerados como cientificamente corretos. A equação utilizada relaciona o tempo com a concentração de acrilonitrilo nesse mesmo instante. A reta escolhida foi a representada na Equação 9.

$$\text{Concentração de acrilonitrilo (ppm)} = \left[\gamma * \left(\exp\left(\frac{\text{Tempo (min)} + \epsilon}{\beta} * \delta\right) \right)^\alpha \right]^{-1}$$

Equação 9 – Reta usada para ajustar os valores experimentais a uma curva

Os valores de cada constante foram calculados pelo suplemento *Solver*, minimizando a diferença quadrática entre os pontos experimentais e os pontos da curva já ajustados. Nas Figuras 33 e 34, estão representados os valores experimentais da solução 1000AN/CD1 e 1000AN/CD3 com os valores obtidos pelo ajuste, respetivamente. Os ajustes das outras soluções e o valor das suas constantes estão no Anexo IV.

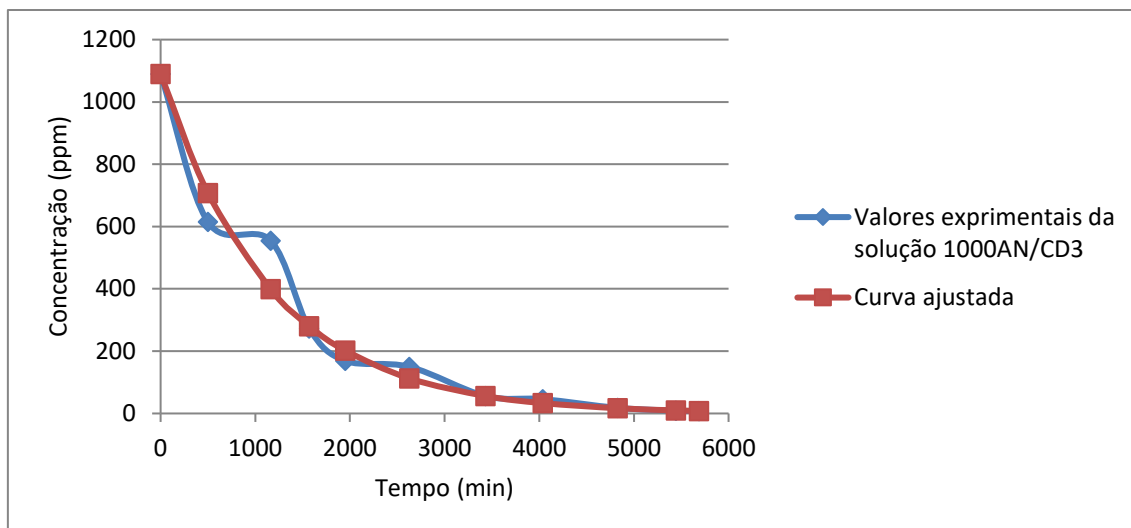


Figura 33 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD3 e o da curva ajustada

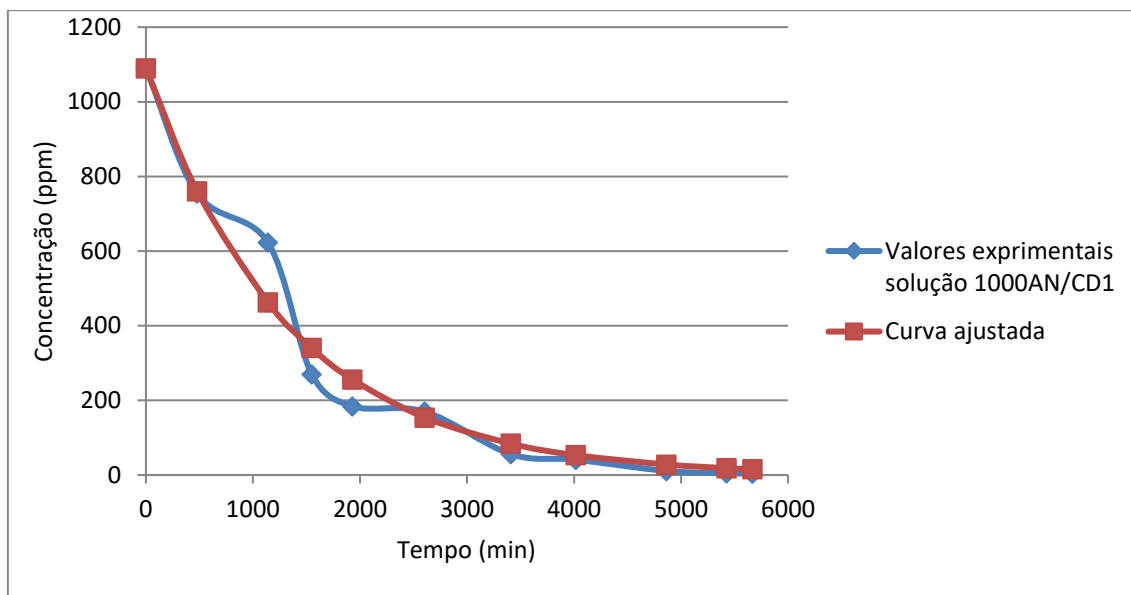


Figura 34 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD1 e o da curva ajustada

Como é possível verificar pela análise das figuras, a curva ajustada aparenta ilustrar com bastante fidedignidade os valores experimentais. Desta forma, foram compiladas todas as curvas ajustadas na Figura 35.

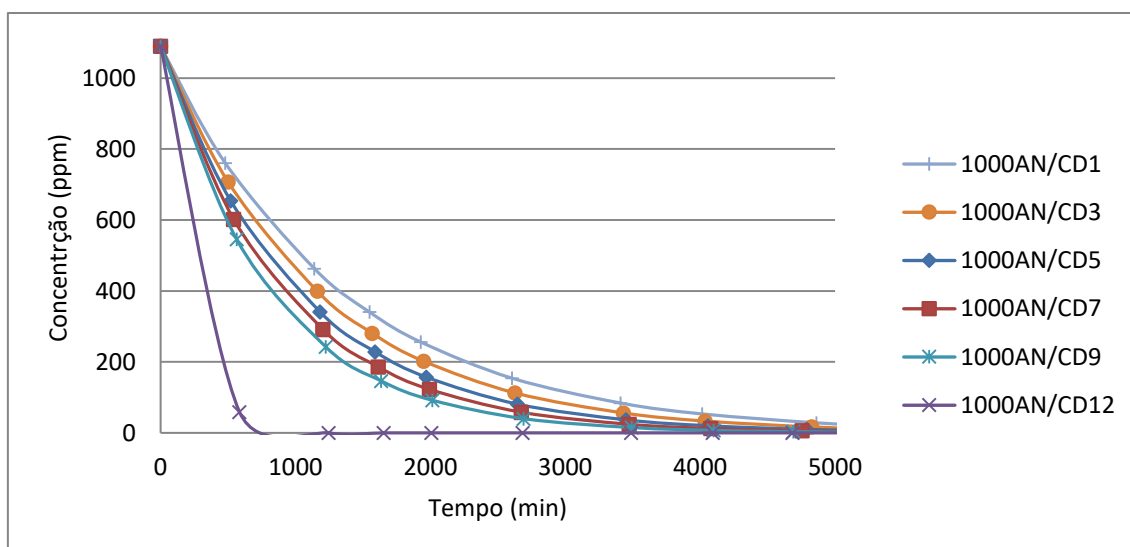


Figura 35 – Compilação de todas as curvas ajustadas do primeiro ensaio

Pela visualização desta figura, é possível notar, com clareza, o aumento da velocidade de mitigação à medida que foi introduzida maior massa de metabissulfito de sódio. Portanto segundo os dados obtidos, tanto experimentalmente como pelo das curvas ajustadas, a velocidade de mitigação aumenta com o aumento de concentração de bissulfito na solução.

Após terminada a mitigação do acrilonitrilo das soluções, foram realizadas análises a cada uma das soluções. As análises realizadas foram: quantificação da carência química de oxigênio, quantificação do azoto total e a quantificação do AAP formado. Estas permitiram explicar o que sucedia durante a mitigação do acrilonitrilo e saber qual seria o impacto da mitigação no valor do CQO do efluente final. Os resultados obtidos foram agregados na Tabela 20 e na Figura 36.

Tabela 20 – Resumo resultados obtidos das análises efetuadas nas soluções do primeiro ensaio

Solução	1000AN	1000AN/CD1	1000AN/CD3	1000AN/CD5	1000AN/CD7	1000AN/CD9	1000AN/CD12
CQO (ppm)	1574	415	1018	1510	1192	1574	1685
AAP formado (ppm)	0	367	1025	1527	1207	1184	1042
Azoto total (ppm)	250	27	92	128	112	182	212

Em relação ao impacto no valor do CQO, todas as soluções desceram ou mantiveram o seu impacto, quando comparadas com a solução 1000AN, exceto a solução 1000AN/CD12. A solução 1000AN/CD1 foi a solução com menor impacto no CQO, pois foi aquela onde evaporou maior concentração de acrilonitrilo e se formou menos AAP. Por um lado, era expectável que as soluções que formassem mais AAP seriam as que teriam um valor de CQO mais elevado, mas tal não aconteceu. A solução 1000AN/CD12 apresentou maior CQO e não formou maior concentração de AAP. Por outro lado, é possível explicar o valor obtido de CQO, pois foi a solução onde maior concentração de bissulfito de sódio foi adicionada. Portanto, pode ser, que

em vez de ser o AAP a influenciar o valor de CQO, foi o bissulfito de sódio remanescente na solução.

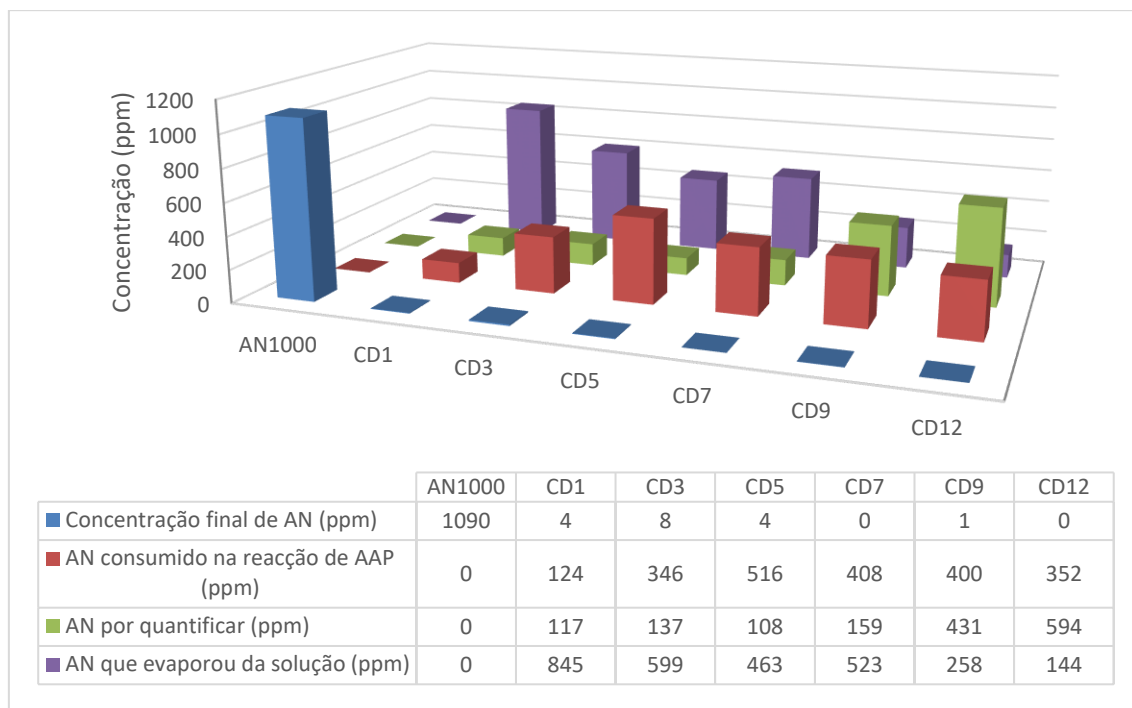


Figura 36 – Resumo da razão de mitigação das soluções do primeiro ensaio

Ao analisarmos a figura é possível perceber, por um lado, que o que mais influencia a velocidade de mitigação da solução 1000AN/CD1 é a própria evaporação do acrilonitrilo. Por outro lado, na solução 1000AN/CD12 o que mais influencia a velocidade de mitigação é uma reação secundária, que forma um produto impossível de determinar. Esta afirmação é plausível pois os átomos de azoto existentes na estrutura química do acrilonitrilo continuam em solução, mas não na forma do composto AAP, nem na forma de acrilonitrilo. A influência destes dois acontecimentos, a evaporação e a reação secundária, variam de forma inversa nas soluções.

Ensaio de mitigação de solução com 600 ppm de acrilonitrilo

O ensaio de mitigação foi iniciado no dia seis de fevereiro do presente ano e, assim como o anterior, também foi realizado durante quatro dias. A verdadeira concentração da solução 600AN foi de 625 ppm.

Na Tabela 21, estão compiladas as massas de metabissulfito de sódio adicionadas em cada amostra de 200ml da solução 600AN para o estudo de mitigação. Os cálculos efetuados estão representados no Anexo II.

Tabela 21 – Massas de metabissulfito de sódio colocadas em cada uma das soluções do segundo ensaio

Solução	Massa de Metabissulfito de sódio teórica (g)	Massa de Metabissulfito sódio colocada (g)
600AN/CD1	0,2192	0,2189
600AN/CD3	0,6576	0,6576
600AN/CD5	1,0959	1,0958
600AN/CD7	1,5343	1,5342
600AN/CD9	1,9727	1,9731
600AN/CD12	2,6302	2,6308

Os resultados da mitigação do acrilonitrilo nas soluções do segundo ensaio estão representados na Figura 37.

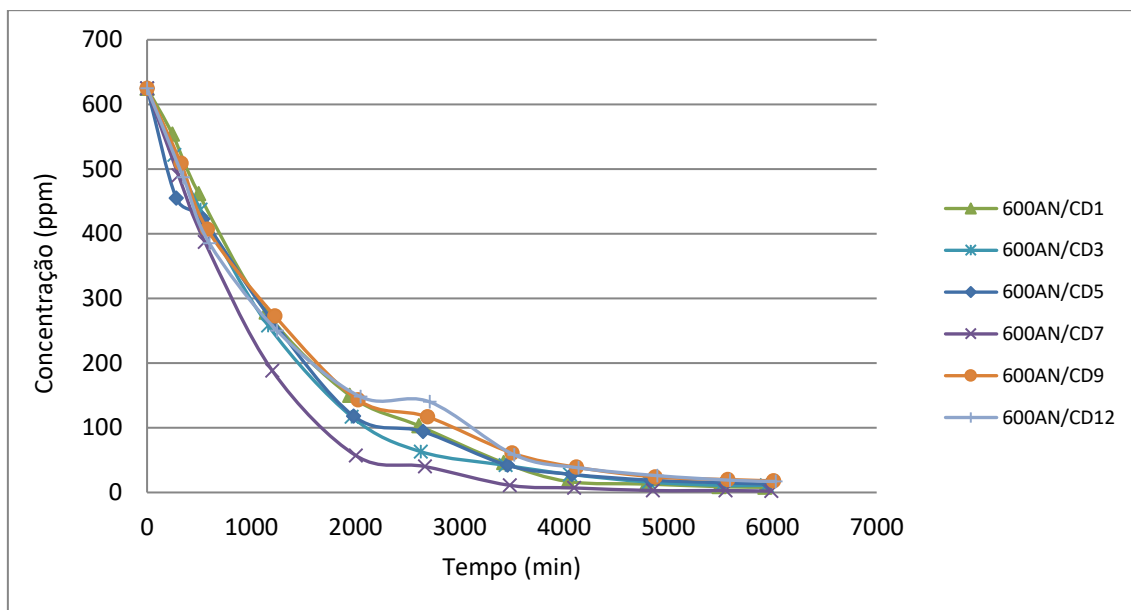


Figura 37 – Variação da concentração de acrilonitrilo no segundo ensaio

De forma semelhante ao que aconteceu no primeiro ensaio, aparentemente, em todas as soluções o acrilonitrilo foi mitigado a concentrações inferiores de 20 ppm, mas desta vez a operação de mitigação parece ter uma cinética mais lenta. Apesar de a concentração de acrilonitrilo neste ensaio ser quase metade do primeiro, o tempo de mitigação aparenta ser o mesmo, ou até um pouco superior. Mais uma vez, devido às variações dos resultados fornecidos pelo cromatógrafo, foram feitos os ajustes às curvas, de forma a perceber claramente a diferença entre a velocidade de mitigação de cada uma das soluções.

As curvas ajustadas estão representadas na Figura 38, enquanto os valores das constantes determinadas se encontram no Anexo IV.

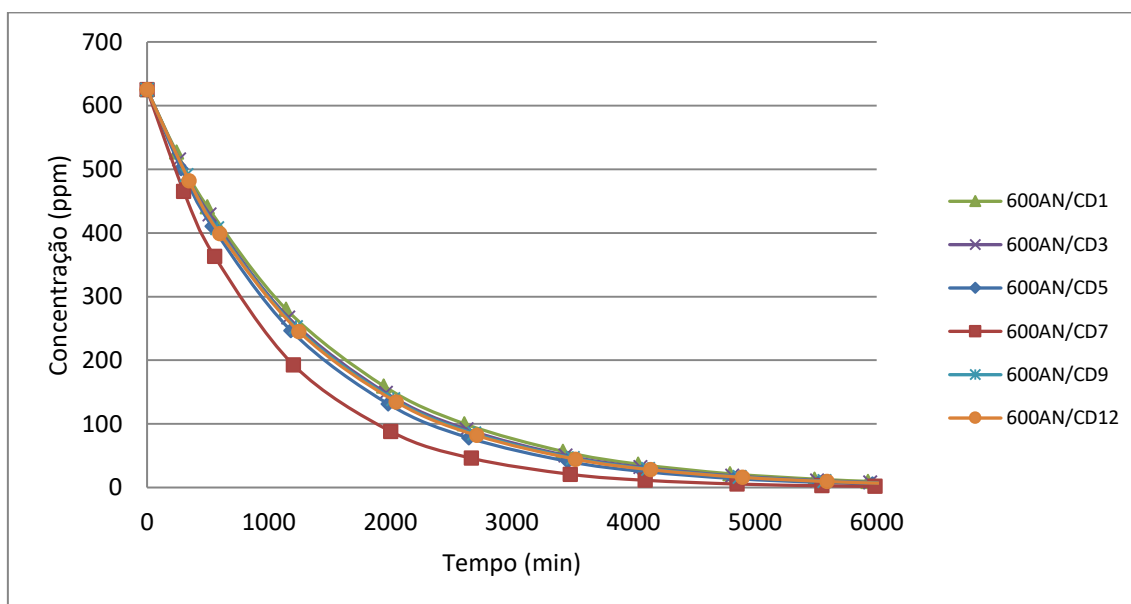


Figura 38 – Compilação de todas as curvas ajustadas do segundo ensaio

Ao contrário do que aconteceu no primeiro ensaio, a velocidade de mitigação é bastante idêntica entre todas as soluções, com exceção da solução 600AN/CD7, cuja cinética foi mais rápida que as restantes.

Tabela 22 – Resumo resultados obtidos das análises efetuados nas soluções do segundo ensaio

Solução	600AN	600AN/CD1	600AN/CD3	600AN/CD5	600AN/CD7	600AN/CD9	600AN/CD12
CQO (ppm)	842	196	479	653	631	950	1052
AAP formado (ppm)	0	116	233	325	359	448	527
Azoto total (ppm)	150	10	21	30	57	75	58

De forma semelhante aos resultados das análises realizadas às soluções do primeiro ensaio, o valor de cada uma das soluções sobe gradualmente com o aumento da concentração de bissulfito adicionado às soluções, exceto mais uma vez, tal como no primeiro ensaio, na solução com sete vezes a concentração de estequiometria. O AAP formado, pela reação do acrilonitrilo com o bissulfito de sódio, também aumenta gradualmente com a concentração de bissulfito de sódio. Em relação ao azoto total, a solução de 600AN/CD12 foi a única que não seguiu a tendência crescente.

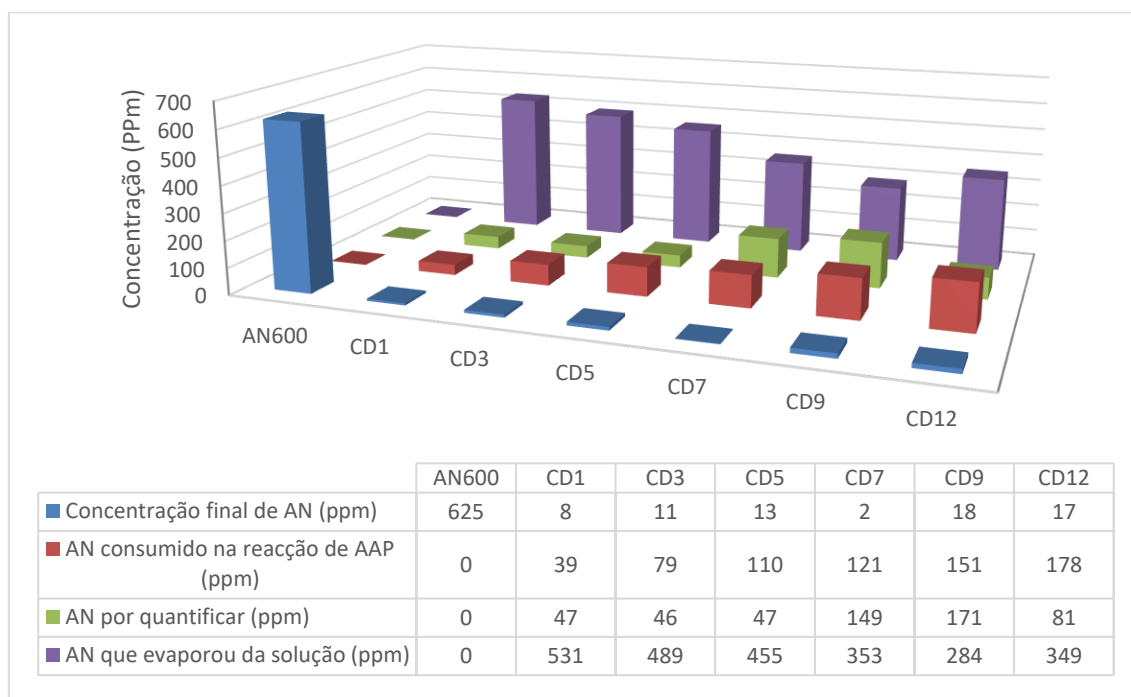


Figura 39 – Resumo da razão de mitigação das soluções do segundo ensaio

Segundo os valores obtidos pelos resultados das análises realizadas, o principal motivo para variação da concentração do acrilonitrilo em todas as soluções foi a sua evaporação. Existiu novamente alguma concentração de acrilonitrilo que não reagiu com o bissulfito de sódio em AAP, mas sim noutro produto que não foi possível de determinar. Neste ensaio, a solução que produziu mais esse composto foi a solução que continha nove vezes a concentração de estequiometria. Nas soluções com concentrações mais baixas de bissulfito de sódio, o acrilonitrilo consumido por essa reação secundária foi exatamente o mesmo.

Ensaio de mitigação de solução com 300 ppm de acrilonitrilo

O ensaio de mitigação só foi iniciado no dia 13 de fevereiro de 2017 e, como nos outros dois ensaios anteriores, teve a duração de quatro dias. As condições do ensaio foram exatamente as mesmas dos outros ensaios, de forma a não aumentar os graus de liberdade das conclusões retiradas. A concentração real de acrilonitrilo da solução 300AN foi de 275 ppm.

De forma semelhante aos outros ensaios, na Tabela 21, estão compiladas as massas de metabissulfito de sódio adicionadas em cada amostra da solução 300A. Os cálculos efetuados estão representados no Anexo II.

Tabela 23 – Massas de meta-bissulfito de sódio colocadas em cada uma das soluções do terceiro ensaio

Solução	Massa de Metabissulfito de sódio teórica (g)	Massa de Metabissulfito sódio colocada (g)
300AN/CD1	0,1096	0,1095
300AN/CD3	0,3288	0,3285
300AN/CD5	0,5480	0,5476
300AN/CD7	0,7672	0,7675
300AN/CD9	0,9863	0,9864
300AN/CD12	1,3151	1,3155

Os resultados da variação do acrilonitrilo nas soluções do terceiro ensaio estão representados na Figura 40.

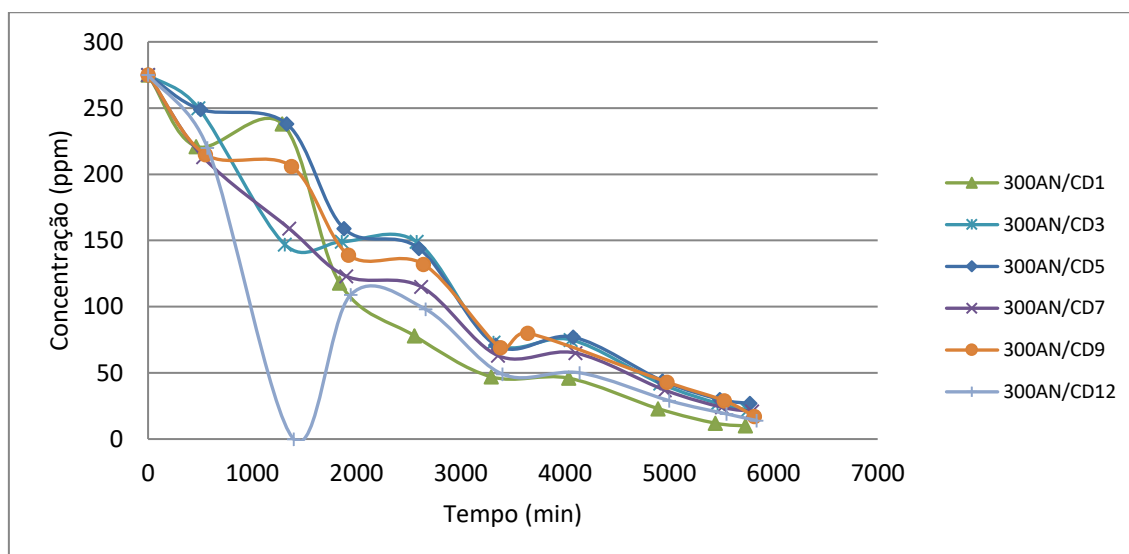


Figura 40 – Variação da concentração de acrilonitrilo no terceiro ensaio

Como a concentração inicial de acrilonitrilo tem vindo a diminuir de ensaio para ensaio, os valores do cromatógrafo começaram a ser mais incertos, daí as retas dos pontos experimentais terem muitas oscilações. Apesar deste ensaio ter tido a mesma duração que os restantes, o acrilonitrilo não foi todo neutralizado, portanto a velocidade de mitigação parece diminuir quando se pretende fazer a mitigação de soluções contendo concentrações inferiores de acrilonitrilo. Por outro lado, todas as soluções aparentam ter o mesmo tempo de mitigação, com exceção da solução 300AN/CD1, que teve a cinética mais rápida.

Novamente foram realizados os ajustes dos pontos experimentais, as constantes determinadas para o ajuste estão descritas no Anexo IV.

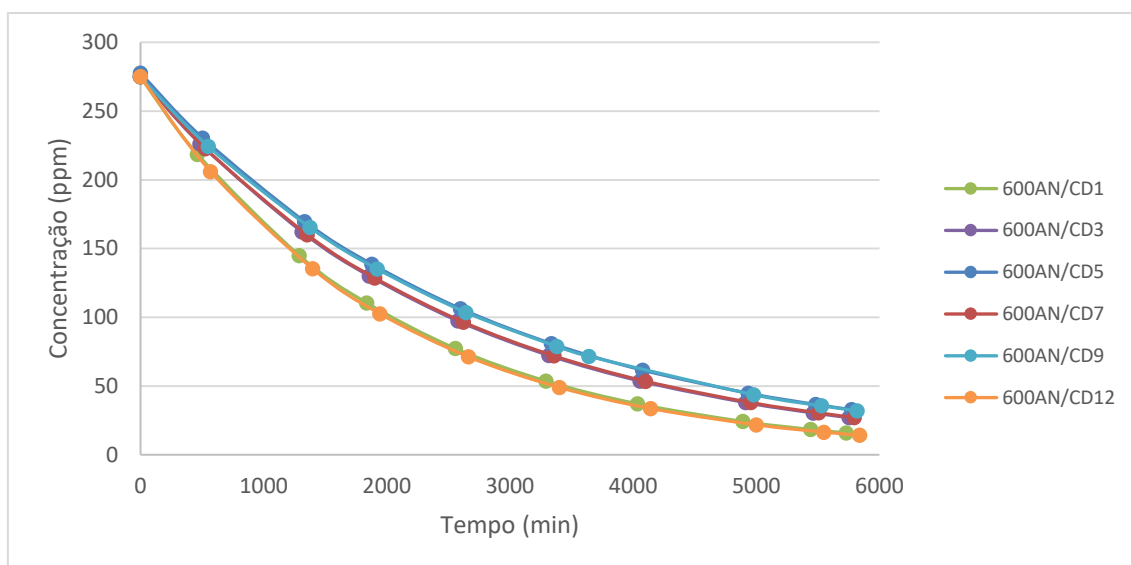


Figura 41 – Compilação de todas as curvas ajustadas do terceiro ensaio

As curvas ajustadas apresentam um elevado erro, pois os pontos experimentais eram muito variáveis, não sendo possível convergir os valores das constantes usadas. Obteve-se assim diferenças significativas nos valores de velocidade de mitigação entre as soluções com maior e menor concentração de bissulfito de sódio. De forma semelhante ao que ocorreu no segundo ensaio, as velocidades de mitigação aparentam ser bastante idênticas.

Tabela 24 – Resumo resultados obtidos das análises efetuadas nas soluções do terceiro ensaio

Solução	300AN	300AN/CD1	300AN/CD3	300AN/CD5	300AN/CD7	300AN/CD9	300AN/CD12
CQO (ppm)	430	69	311	470	588	530	596
AAP formado (ppm)	0	36	121	193	307	208	261
Azoto total (ppm)	71	11	12	20	27	18	23

A carência química de oxigênio das soluções aumentou com o aumento da concentração de bissulfito de sódio, exceto na solução 300AN/CD7. Novamente a solução com doze vezes a concentração de estequiometria é a que tem maior valor de CQO. Por outro lado, a solução 300AN/CD7 é a solução que produz a maior concentração de AAP, quando comparada com as restantes e, por consequência, a solução que apresenta maior concentração de azoto na solução.

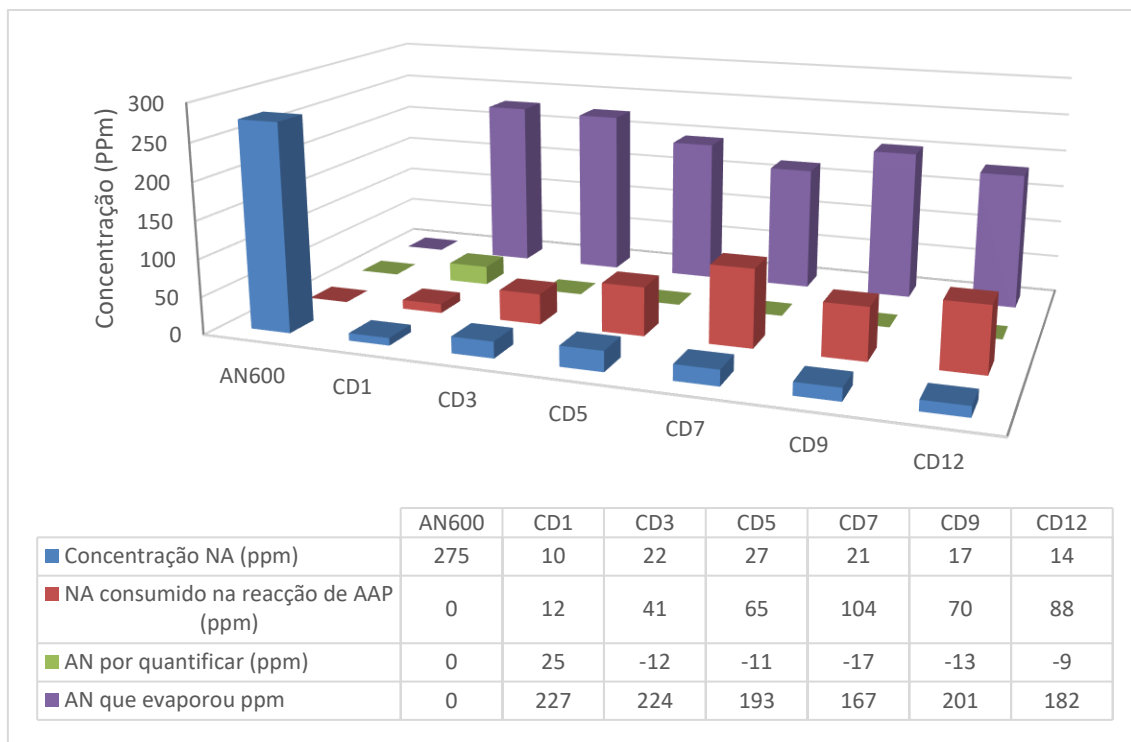


Figura 42 – Resumo da razão de mitigação das soluções do terceiro ensaio

Tal como no segundo ensaio, o principal motivo da variação da concentração de acrilonitrilo na solução deveu-se a evaporação do mesmo. De todas as soluções neste ensaio, a 300AN/CD1 foi a única onde ocorreu a reação secundária, tendo sido formado novamente o composto desconhecido. Durante a leitura das análises do método de determinação do azoto total, apercebeu-se que o equipamento estava a responder sempre com os resultados por defeito, daí o valor do acrilonitrilo a quantificar ter valor negativo. Segundo os resultados do método do azoto, não foi possível formar tanto AAP. Portanto, infere-se que o acrilonitrilo consumido na reação secundária na amostra 300AN/CD1 é superior ao proposto.

Comparação dos ensaios

Na Figura 43, foram compilados os valores de carência química de oxigénio finais de cada uma das soluções, bem como o seu tempo de mitigação. Os tempos de mitigação foram obtidos através das retas ajustadas aos dados experimentais, considerando o tempo que demorou, a concentração de acrilonitrilo a atingir os 20 ppm, nas soluções.

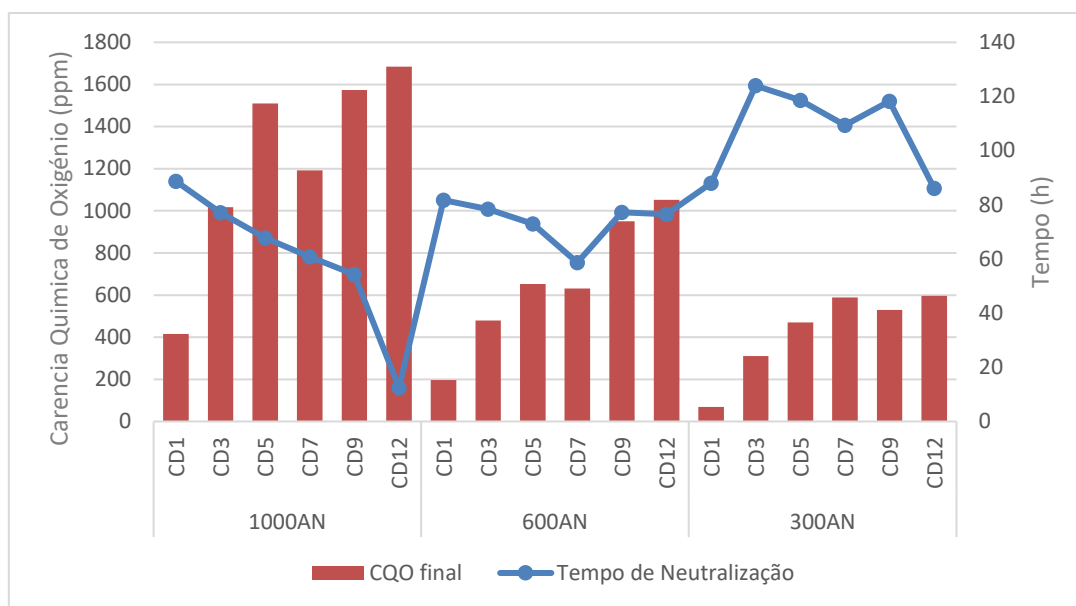


Figura 43 – Resumo do tempo de mitigação e carência química de oxigénio dos vários testes nos diferentes ensaios

Após a análise da Figura 43, é possível perceber que a velocidade de mitigação diminuiu à medida que se diminuiu a concentração inicial de acrilonitrilo na solução. De forma inversa, a carência química de oxigénio final das soluções, é superior nas que tinham uma concentração inicial de acrilonitrilo superior. Este resultado pode ser explicado, pois quando comparadas as soluções com a mesma razão estequiométrica de bissulfito de sódio, as soluções com maior concentração de acrilonitrilo formaram mais AAP, portanto, logicamente apresentam maior valor de CQO.

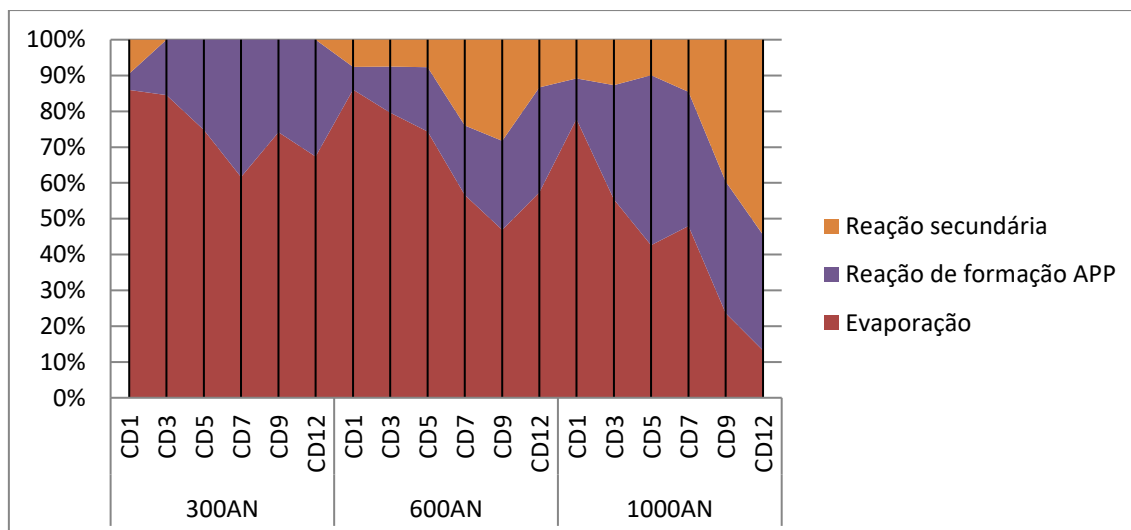


Figura 44 – Compilação das vias de mitigação no estudo de mitigação de acrilonitrilo no efluente líquido

Por outro lado, através da Figura 44, verificou-se que a operação de mitigação do acrilonitrilo na solução com bissulfito de sódio, não foi eficiente. Analisando a média global dos testes realizados, apenas 23% do acrilonitrilo foi mitigado através da reacção de formação de APP. Nos testes dos ensaios com concentração de acrilonitrilo de 300 ppm e 600 ppm, a maior parte do acrilonitrilo foi mitigado pela sua evaporação. Nos testes dos ensaios com concentração de acrilonitrilo de 600 ppm e especialmente com 1000 ppm, existiu formação de um produto resultante de uma reacção secundária. Esta reacção secundária poderá ser a reacção de polimerização do acrilonitrilo, pois segundo o estudo, efetuado por *Maurice Morton*⁴⁸, foi evidenciado que para valores de pH mais baixos o composto predominante no equilíbrio do

bissulfito de sódio em solução é o ião bissulfito que, por sua vez, é menos reativo com o acrilonitrilo, que o ião sulfito. Posto isto e sabendo que os testes onde foram colocadas maiores concentrações de metabissulfito de sódio, no final dos ensaios, apresentavam pH mais baixo, é possível deduzir que a reacção secundária seria a polimerização do acrilonitrilo, pois esta é favorecida em soluções com pH mais baixo.

Otimização do processo de mitigação da fossa

De forma otimizar o processo de mitigação da fossa, foi criada uma folha de cálculo que usava os resultados obtidos no ensaio.

O processo de mitigação pode ser separado em dois momentos:

- i) O processo real de mitigação do acrilonitrilo da fossa, denominado de tempo de estabilização;
- ii) O tempo em que o efluente da fossa é descarregado para o efluente final que segue para a ETAR Barreiro-Moita, denominado de tempo de descarga.

A soma destes dois tempos foi denominada de tempo disponível para a realização da operação. Considerou-se como tempo de estabilização, para cada concentração de bissulfito usada na mitigação, como o tempo em que a concentração de acrilonitrilo na solução atinge os 20 ppm. De forma a se obter um valor concreto de tempo de estabilização, foram utilizadas as retas que foram ajustadas aos pontos experimentais.

O tempo de descarga depende do caudal ao qual a bomba de descarga consegue alimentar o efluente da fossa no efluente final e do volume deste dentro da fossa. Neste caso, a bomba, UT-521, consegue debitar um máximo de 450 litros por minutos, ou seja, um caudal máximo de 27 metros cúbicos por hora.

Sabendo que o caudal do efluente final da FISIFE é cerca de 100 metros cúbicos por hora, se a bomba trabalhar com um caudal de 1 metro cúbico por hora então o efluente da fossa, quando misturado no efluente final, vai sofrer uma diluição de 100 vezes. Se a bomba trabalhar ao caudal máximo de 27 metros cúbicos por hora, o efluente vai ser diluído no efluente final apenas 3,7 vezes. Este cálculo é importante, pois o valor de CQO da solução neutralizada, ao juntar-se com o efluente final, acaba ainda por ser diluído.

Foram agrupados os resultados obtidos pelos três ensaios em tabelas, das quais o código criado irá escolher, para os valores fornecidos pelo operador da fossa, qual a melhor concentração de bissulfito a usar, com o menor impacto no CQO do efluente final, durante o tempo disponível.

Para o uso desta folha de cálculo, é necessário indicar, como dados de entrada, a concentração de acrilonitrilo na fossa, o volume de efluente na fossa e o tempo disponível. Como resposta, o operador obterá o impacto esperado no CQO do efluente, o número de sacos de metabissulfito necessários a adicionar, o tempo necessário de estabilização e o caudal ao qual a bomba tem de trabalhar após o tempo de estabilização. Na Figura 45 é possível verificar o layout da folha de cálculo.

Parametro	Valor	Unidades
Concentração AN	1000	ppm
Tempo disponível	76	h
Volume efluente na fossa	65	m3
Impacto Esperado	33,7	ppm
Sacos	62	und
Tempo de estabilização	12,5	h
Caudal da bomba *	2	m3/h

Figura 45 – Layout da folha de cálculo.

Verificação da otimização do processo de mitigação de AN na fossa.

Usando o exemplo a Figura 45, pretende-se mitigar a fossa com um volume de efluente na fossa de 65 metros cúbicos, com uma concentração de acrilonitrilo de 1000 ppm em exatamente 76 horas.

Primeiramente o programa percorre todos os tempos de estabilização registados, para as diferentes concentrações de bissulfito de sódio, excluindo automaticamente todas as que têm um tempo superior a 76 horas. Neste caso, excluí a concentração CD1 e CD3, como é possível verificar na Tabela 25.

Tabela 25 – Escolha do caudal mínimo para cada concentração

Concentração	CD1	CD3	CD5	CD7	CD9	CD12
Tempo de estabilização	88,8	77,1	67,8	60,8	54,3	12,5
Tempo de descarga	Erro	Erro	8,2	15,2	21,7	63,5
Caudal da bomba	Erro	Erro	8,0	5,0	3,0	2,0

Depois a folha de cálculo admite como tempo de descarga o tempo que sobra. Sabendo o tempo de descarga e sabendo o volume da fossa, o programa calcula o caudal mínimo de funcionamento possível no tempo restante. O programa assume sempre o caudal mínimo porque este irá refletir numa maior diluição do efluente da fossa, logo num menor aumento do CQO no efluente final.

Sabendo as concentrações possíveis de bissulfito de sódio e o caudal a que a bomba tem de trabalhar, o programa escolhe na Figura 46, o menor valor de CQO. Como é possível verificar na Figura 46, neste caso das soluções CD5, CD7 CD9 e CD12, o programa acaba por escolher a CD12, pois é a que tem menor valor de CQO.

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e Estudo de Estratégias de Mitigação.

Caudal de Descarga (m3/h)	CD1	CD3	CD5	CD7	CD9	CD12
1	4,15	10,18	15,10	11,92	15,74	16,85
2	8,30	20,36	30,20	23,84	31,48	33,70
3	12,45	30,54	45,30	35,76	47,22	50,55
4	16,60	40,72	60,40	47,68	62,96	67,40
5	20,75	50,90	75,50	59,60	78,70	84,25
6	24,90	61,08	90,60	71,52	94,44	101,10
7	29,05	71,26	105,70	83,44	110,18	117,95
8	33,20	81,44	120,80	95,36	125,92	134,80
9	37,35	91,62	135,90	107,28	141,66	151,65
10	41,50	101,80	151,00	119,20	157,40	168,50
11	45,65	111,98	166,10	131,12	173,14	185,35
12	49,80	122,16	181,20	143,04	188,88	202,20
13	53,95	132,34	196,30	154,96	204,62	219,05
14	58,10	142,52	211,40	166,88	220,36	235,90
15	62,25	152,70	226,50	178,80	236,10	252,75
16	66,40	162,88	241,60	190,72	251,84	269,60
17	70,55	173,06	256,70	202,64	267,58	286,45
18	74,70	183,24	271,80	214,56	283,32	303,30
19	78,85	193,42	286,90	226,48	299,06	320,15
20	83,00	203,60	302,00	238,40	314,80	337,00
21	87,15	213,78	317,10	250,32	330,54	353,85
22	91,30	223,96	332,20	262,24	346,28	370,70
23	95,45	234,14	347,30	274,16	362,02	387,55
24	99,60	244,32	362,40	286,08	377,76	404,40
25	103,75	254,50	377,50	298,00	393,50	421,25
26	107,90	264,68	392,60	309,92	409,24	438,10
27	112,05	274,86	407,70	321,84	424,98	454,95

Figura 46 – Tabela com compilação dos dados recolhidos no primeiro ensaio

Após determinar qual a melhor concentração de bissulfito de sódio, o programa calcula o número de sacos de 25 quilos que são necessários para conseguir a concentração desejada na fossa.

Como foi possível verificar, o programa respondeu bem ao cenário proposto, criando o menor impacto possível na CQO do efluente final, no tempo desejado.

Conclusões

Este trabalho consistiu no estudo de três temas distintos:

- i) Caracterização Físico-Química do solvente N,N-dimetilacetamida;
- ii) Monitorização da exposição do operador a emissões gasosas de matérias-primas utilizadas durante o processo de produção de fibras acrílicas;
- iii) Mitigação do acrilonitrilo presente nas águas residuais.

No âmbito da caracterização físico-química do solvente N,N-Dimetilacetamida foi possível verificar que todos os parâmetros se encontram dentro dos limites propostos pela FISIFE, com a exceção da concentração da N,N-dimetilformamida. Uma forma de corrigir rapidamente este parâmetro seria aumentar o caudal das purgas, efetuadas na área SR, repondo a N,N-dimetilacetamida perdida com fresca proveniente de um fornecedor. Desta forma, seria possível diluir a N,N-dimetilformamida existente no processo para valores dentro dos limites propostos. Um inconveniente deste método seria o encarecimento do processo de produção de fibras acrílicas devido a aquisição de N,N-dimetilacetamida fresca.

Em relação à exposição do operador a emissões gasosas de N,N-dimetilacetamida, verificou-se que os sistemas de exaustão mostraram-se eficientes na ausência de perturbações no processo. Quando existiam perturbações, os sistemas de exaustão demonstraram algumas deficiências. Este facto era particularmente crítico nos locais onde os operadores passam mais tempo, nomeadamente sala de *jets*, a sala de controlo e o painel da área de *spinning*. Seria prudente efetuar uma inspeção aos equipamentos específicos e, se necessário, efetuar a sua alteração. Também foi possível perceber que os sistemas de exaustão das máquinas mais antigas apresentam deficiências que necessitam de inspeção, quando comparados com os das máquinas mais recentes. Segundo os dados obtidos pelas amostras recolhidas, os operadores deveriam ser instruídos a manter fechadas as portas de vidro acrílico das máquinas, de forma a diminuir o risco de exposição a N,N-dimetilacetamida.

No estudo à exposição do operador a emissões gasosas dos monómeros acrilonitrilo e acetato vinilo, verificou-se, pelos dados obtidos, que o sistema de exaustão da sala de controlo é suficiente, minimizando o risco de exposição dos trabalhadores a emissões de monómeros. Contudo, os sistemas de exaustão dos peletizadores, tanto do polímero L3 como do polímero P2, não conseguem manter a concentração dos monómeros no ar inferior ao limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde. Segundo os valores obtidos poucas horas após a abertura do filtro rotativo do P2, a zona envolvente ao mesmo torna-se perigosa para os operadores. Desta forma, enquanto a insuficiência da exaustão local não for melhorada, recomenda-se que a zona envolvente ao filtro fique interdita aos trabalhadores, pelo menos, durante as quatro horas seguintes à sua abertura, devendo assegurar-se o uso de equipamentos de proteção individual adequados, nomeadamente máscara integral com filtro para pós e vapores orgânicos, fato de proteção do tipo *coverall* e luvas de marprene até aos cotovelos, no decorrer de qualquer intervenção necessária durante este período.

Em relação ao estudo da mitigação do acrilonitrilo no efluente líquido industrial, foi possível perceber que o tempo de mitigação aumenta à medida que se diminuiu a concentração inicial de acrilonitrilo na solução. As soluções onde se formou mais AAP e onde foi adicionado mais metabissulfito de sódio apresentam carência química de oxigénio mais elevadas. Resultado espetável, pois, ambos elevam o valor deste parâmetro. Chegou-se também a conclusão que realizar a operação de mitigação com bissulfito de sódio não é eficiente. Os dois principais motivos da diminuição da concentração do acrilonitrilo na solução foram a sua evaporação e o seu consumo para uma reação secundária.

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e
Estudo de Estratégias de Mitigação.

Proposta de trabalho futuro

Pelos dados obtidos nos três estudos efetuados nesta dissertação, verifica-se a necessidade da continuação dos mesmos, com o objetivo de esclarecer algumas lacunas ou até mesmo de valores anormais obtidos.

Em relação à caracterização da N,N-dimetilacetamida utilizada na produção de fibras acrílicas, seria crucial estudar um novo método de purificar o solvente da impureza N,N-dimetilformamida. Este estudo deveria ser efetuado procurando o melhor método industrial, que garanta vantagens económicas, quando comparado com o método de purgação existente na FISIFE.

De forma a diminuir o risco de exposição dos trabalhadores às emissões dos compostos tóxicos utilizados, deveria ser realizado um estudo com o objetivo de determinar o tempo necessário para que a zona dos filtros rotativos do polímero P2, voltasse a ficar com concentração de acrilonitrilo no ar dentro dos limites impostos pela Organização Mundial de Saúde. De forma análoga, deveria também ser feito um estudo ao resto da fábrica, com o objetivo de verificar quanto tempo demoraria a concentração no ar de N,N-dimetilacetamida a estabilizar, para os valores pretendidos, após perturbações no processo.

Relativamente ao estudo de mitigação do acrilonitrilo do efluente proveniente da área CP, deveriam ser repetidos os três ensaios efetuados, mantendo o pH das soluções mais básico, com o objetivo de aumentar a concentração de ião sulfito na solução, favorecendo assim a reação de formação de APP em detrimento da reação secundária que ocorreu. Outro desafio, seria introduzir mais concentrações de acrilonitrilo a mitigar, com o objetivo de aumentar a base de dados do programa de otimização do tempo de mitigação do efluente presente na fossa, criado nesta dissertação. Assim que a concentração de acrilonitrilo na fossa assim o permitisse, deveriam ser aplicados os valores de mitigação propostos pelo programa, de forma a confirmar a sua aplicabilidade.

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e
Estudo de Estratégias de Mitigação.

Bibliografia

1. Fisipec. <http://www.fisipec.pt/gca/?id=1>.
2. FISIFE. *Descrição Sumária Sistema de Gestão Da Qualidade, Ambiente E Segurança.*; 2014.
3. Pinto AC. *25 de Abril, 40 Anos*, (Clube do Colecionador dos Correios, ed.), Lisboa, 2014. ISBN- 20143719599.
4. FISIFE. Apresentação disponibilizada pela FISIFE, Novembro de 2010.
5. Reis J. Jornal de negócios - “*Fisipec abre fábrica na Hungria*” 30/12/1999. http://www.jornaldenegocios.pt/empresas/detalhe/fisipec_abre_fabrica_na_hungria.
6. O Presidente da Comissão Executiva JMD. Carta de Conselho de Administração da FISIFE, Para Comissão de Mercado de Valores Mobiliários, 04/09/2004.
7. Leite B. Jornal de Negócios- “*Fisipec adquire Acordis Acrylic Fibres.*” http://www.jornaldenegocios.pt/empresas/detalhe/fisipec_adquire_acordis_acrylic_fibres_atualizacao. Published 2000.
8. Mark HF. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (John Wiley & Sons, Inc, ed); New York, 2005, ISBN- 9780471275077.
9. Acrylic A. Apresentação disponibilizada pela AKSA AKRILIK KIMYA SANAYI; 2011. <http://docplayer.net/38186201-Aksa-akrilik-kimya-sanayi-november-2011.html>
10. Portugal Têxtil. Portugal Têxtil- “*Fisipec encerra a fábrica de Barcelona*” 22/12/2003. <http://www.portugaltextil.com/fisipec-encerra-a-fabrica-de-barcelona/>. Published 2003.
11. FISIFE. *Relatório e Contas- 1º Semestre 2004.*;
12. FISIFE. *Relatório e Contas 2002.*
13. FISIFE. *Relatório e Contas 2005.*
14. FISIFE. *Informações Fisipec Nº 115 Setembro.* 2006.
15. Cabrita R. Accionistas da FISIFE recorrem aos Tribunais para enfrentar CMVM. *Diário Económico*;24/11/2005.
16. FISIFE. *Informações FISIFE Nº 123 Dezembro.* 2008.
17. SGL Group – The Carbon Company. Press Release “*SGL Group Closes Majority Takeover of Fisipec*” 12/04/2012.
18. SGL Group – The Carbon Company. Press information “*SGL Group Increases Interest in Portuguese Company Fisipec*” 10/06/2012.
19. Apresentação disponibilizada pela FISIFE “*A via Europeia para entrar no negócio da Fibra de Carbono*”. 2012.
20. FISIFE. *Manual de operações, Manual A*; 2012.
21. Frushour B., Knoch RS. Acrylic Fibers. In: Lewin M, ed. *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition*. CRC Press; 2006:811-924, ISBN- 9780824725655.
22. Masson JC, Capone GJ, Emsermann H, et al. *Acrylic Fiber Technology and Applications*.

- (Masson JC, ed.).New York; 1995, ISBN- 9780824789770.
23. EPA. Organic Chemical Process Industry. *AP 42, Fifth Ed Vol I*. 1995;90, ISBN-9781119117612.
 24. Dr Pala RG, Agrawal A, Singh AK, et al. *Acrylonitrile by Propylene Ammoxidation.*; 2013.
 25. Long G, Meek ME, Canada H, Cureton P, Canada E. *Concise International Chemical Assessment Document 39 ACRYLONITRILE.*; 2002.
 26. European Chemicals Bureau. *Acrylonitrile - Summary Risk Assessment Report. Eur Communities*. 2004.
 27. Wakefield JC. *Acrylonitrile, Toxicological Overview.*; 2007.
 28. Chen Y, Chen C, Jin S, Zhou L. *The diagnosis and treatment of acute acrylonitrile poisoning: A clinical study of 144 cases. J Occup Health*. 1999;41(3):172-176.
 29. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Public Health Statement Public Health Statement, ACRYLONITRILE.*; 1990.
 30. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Public Health Statement Public Health Statement, VYNIL ACETATE.*; 1992.
 31. European Chemicals Bureau. *Vinyl acetate - Summary Risk Assessment Report. Eur Communities*. 2008;49(231):1-46.
 32. Council VA. *Venyl Acetate Safe Handling Guide.*; 2010. <http://msdssearch.dow.com/>.
 33. Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. *Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Vinyl Acetate.*; 2005.
 34. New Jersey Department of Health and Senior Services. *Dimethylacetamide, Hazardous Substance Fact Sheet.*; 1998.
 35. R.Binetti. *N,N-Dimethylacetamide, SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE*.
 36. Jenness TF, Tolliver TL. *Process for manufacture of dimethyl acetamide*. 2002. US Patent-6399825 B1.
 37. Weck A, De F. *Method for the production of N,N-dimethylacetamide (DMAC)*. 2012. US Patent- 8193390 B2.
 38. Peschel W, Schoenmakers H. *Method for the production of N,N-dimethylacetamide (DMAC)*. 2009, US Patent- 7547378 B2.
 39. Perbellini L, Princivale A, Caivano M, Montagnani R. *Biological monitoring of occupational exposure to N,N-dimethylacetamide with identification of a new metabolite. Occup Environ Med*. 2003;60:10.
 40. Ramachandran G. *Occupational Exposure Assessment for Air Contaminants*. (Ramachandran G, ed.). Taylor and Francis - CRC Press; 2005, ISBN- 9781566706094.
 41. SKC- Specialists in Air Sampling Technologies. *Air Sampling Basics - An Introduction To Air Sampling*.
 42. U.S. Environmental Protection Agency Environmental Response Team. *General Air Sampling Guidelines*. Vol 0.; 2014.

43. Kennedy E, Fischbach T, Song R. *Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation*. U.S. Department of Health and Human Services; 1995.
44. Mcdermott HJ. *AIR MONITORING FOR TOXIC EXPOSURES AIR MONITORING*. Wiley-Interscience (John Wiley and Sons, Inc.); 2004.
45. Zhang CC. *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. Wiley-Interscience (John Wiley and Sons, Inc.); 2007.
46. Ray B, Lamsam A, Annachhatre AP. *Treatment and Management of Wastewater from an Acrylic Fiber Industry*. Int Conf Sustain Dev Issues Prospect GMS. 2006;
47. Capelo S. *Estudo de Uma Reacção de Adição Do Acrilonitrilo Na Indústria de Fibra Acrílica.*; 1989.
48. Morton M, Landfield H. *Kinetics of Bisulfite Addition to alpha-beta-Unsaturated Compounds*. *J Am Chem Soc*. 1952;74(14):3523-3526.
49. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition*. United Book Press, Inc; 199AD, ISBN- 9780875532356.
50. American Chemical Society Specifications. *Reagent Chemicals: Specifications and Procedures*. Tenth Edit. American Chemical Society; 2006, ISBN-9780841230453.
51. Sutcliffe R. *Ventilation and dust removal systems of ring spinning mills*. 1960, US Patent-2924062 A.

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e
Estudo de Estratégias de Mitigação.

Anexo I

Exemplos de alguns cromatogramas obtidos

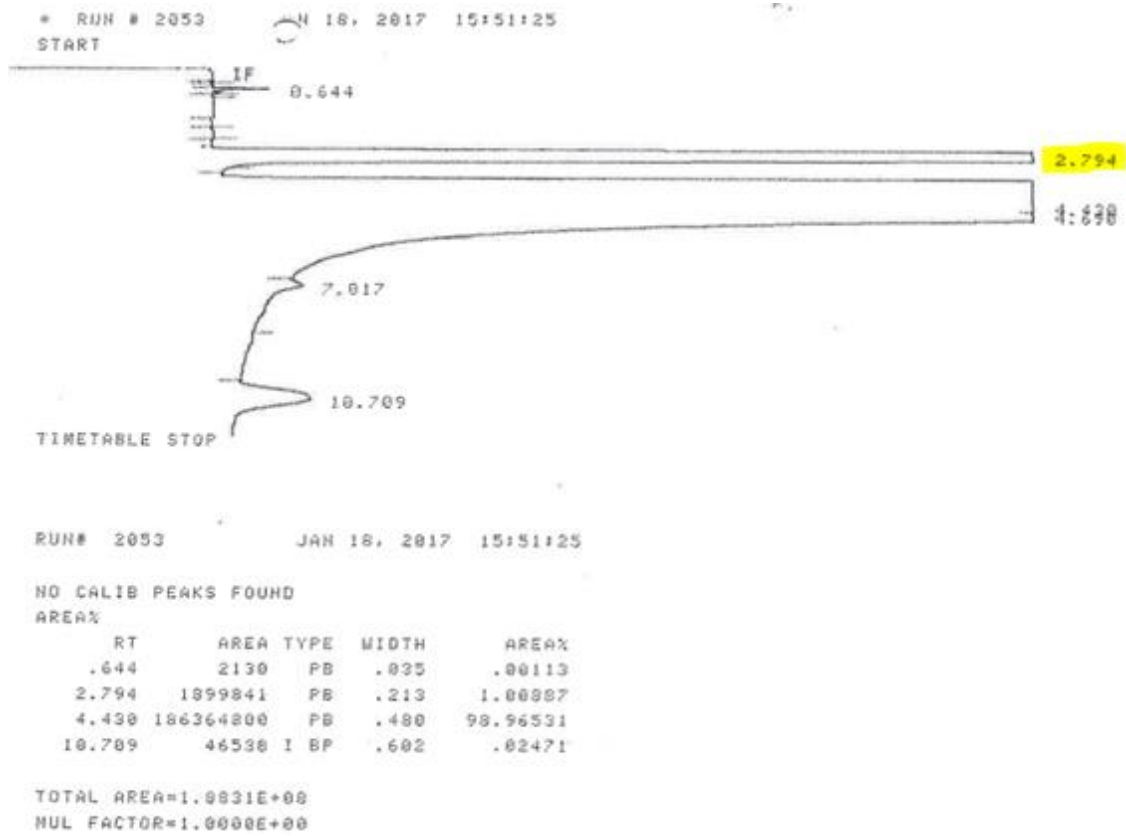


Figura 47 – Cromatograma obtido na determinação de N,N-dimetilformamida, tempo de retenção a sublinhado a amarelo.

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e Estudo de Estratégias de Mitigação.

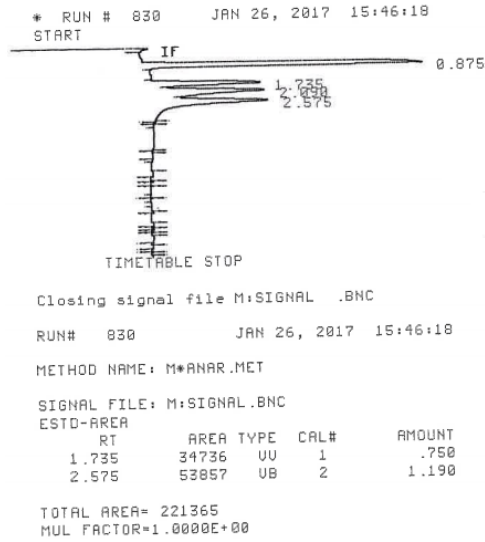


Figura 48 – Cromatograma obtido, tempo de retenção do Acetato de Vinilo e Acrilonitrilo 1,735 min e 2,575 min respectivamente

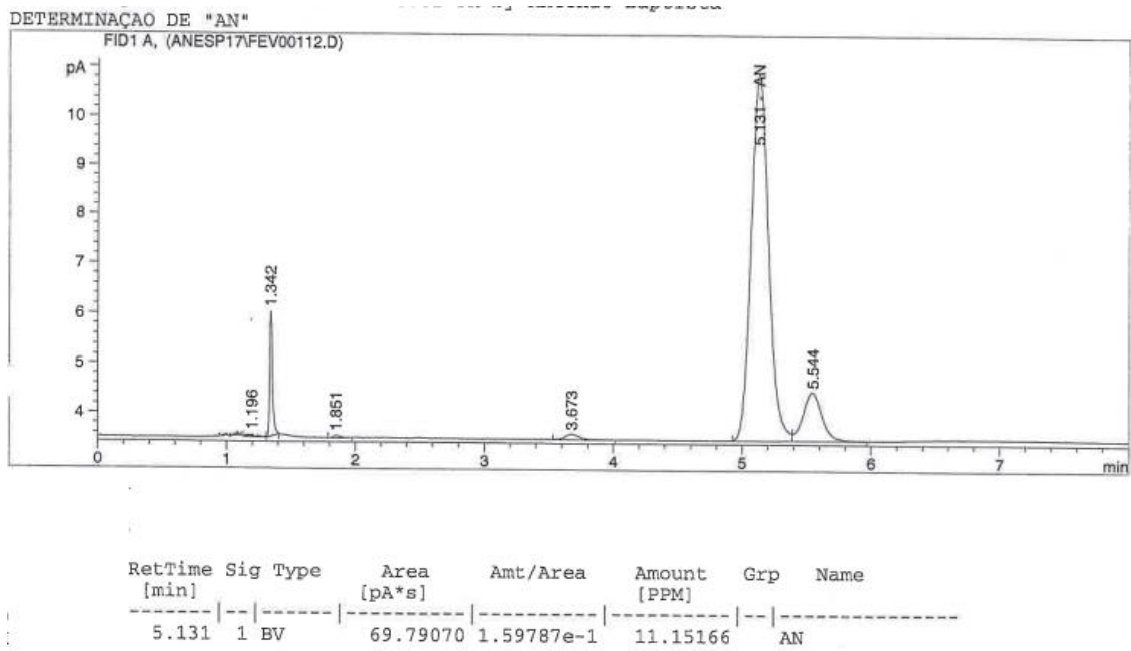


Figura 49 – Cromatograma obtido na determinação de acrilonitrilo.

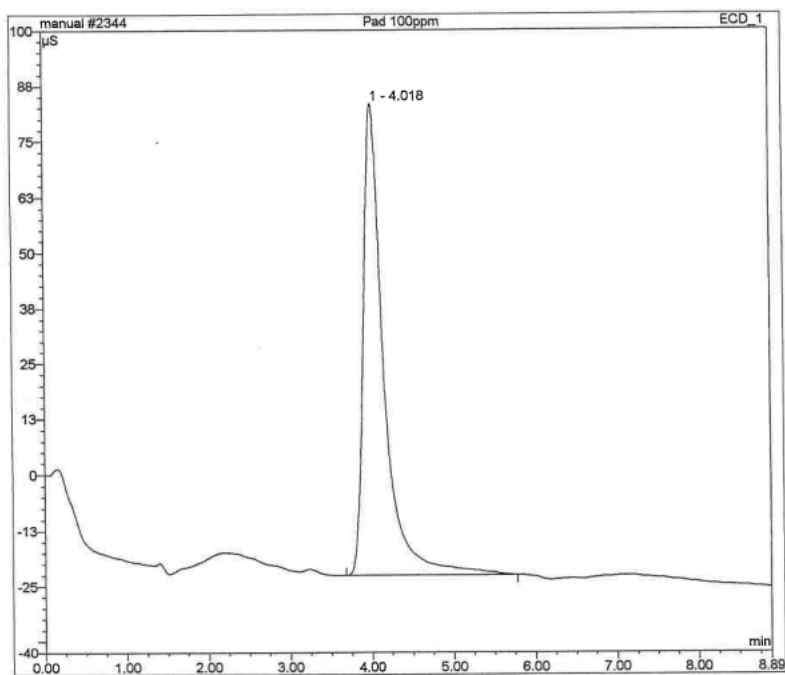


Figura 50 – Cromatograma obtido na solução padrão com concentração de 100 ppm de AAP

Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Fibras Acrílicas: Caracterização, Impacto de Emissões e
Estudo de Estratégias de Mitigação.

Anexo II

Apresentação dos cálculos para todas as soluções no ensaio de mitigação de 600 ppm de acrilonitrilo

- Massa para a concentração de estequiometria (CD1)
 - $0,200 \text{ l} * 1,1758 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0,2352 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,2352 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,2192 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para três vezes a concentração de estequiometria (CD3)
 - $0,200 \text{ l} * 1,1758 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 3 = 0,7055 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,7055 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,6576 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para cinco vezes a concentração de estequiometria (CD5)
 - $0,200 \text{ l} * 1,1758 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 5 = 1,1758 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{1,1758 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 1,0959 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para sete vezes a concentração de estequiometria (CD7)
 - $0,200 \text{ l} * 1,1758 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 7 = 1,6461 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{1,6461 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 1,5343 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para nove vezes a concentração de estequiometria (CD9)
 - $0,200 \text{ l} * 1,1758 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 9 = 2,1165 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{2,1165 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 1,9727 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para doze vezes a concentração de estequiometria (CD12)
 - $0,200 \text{ l} * 1,1758 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 12 = 2,8220 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{2,8220 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 2,6302 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

Apresentação dos cálculos para todas as soluções no ensaio de mitigação de 300 ppm de acrilonitrilo

- Massa para a concentração de estequiometria (CD1)
 - $0,200 \text{ l} * 0,5879 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0,1176 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,1176 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,1096 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para três vezes a concentração de estequiometria (CD3)
 - $0,200 \text{ l} * 0,5879 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 3 = 0,3527 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,3527 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,3288 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para cinco vezes a concentração de estequiometria (CD5)
 - $0,200 \text{ l} * 0,5879 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 5 = 0,5879 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,5879 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,5480 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para sete vezes a concentração de estequiometria (CD7)
 - $0,200 \text{ l} * 0,5879 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 7 = 0,8231 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{0,8231 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,7672 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para nove vezes a concentração de estequiometria (CD9)
 - $0,200 \text{ l} * 0,5879 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 9 = 1,0582 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{1,0582 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 0,9863 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

- Massa para doze vezes a concentração de estequiometria (CD12)
 - $0,200 \text{ l} * 0,5879 \frac{\text{g}}{\text{L}} * 12 = 1,4110 \text{ g de Bissulfito de sódio}$
 - $\left(\frac{1,4110 \text{ g}}{\frac{104,06 \text{ g}}{\text{mol}}} \right) * 0,5 * 190,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1}{98\%} = 1,3151 \text{ g de metabissulfito de sódio}$

Anexo III

Valores obtidos nas medições efetuadas

Sala de controlo da área DP

Tabela 26 – Dados das amostras realizadas na Sala de Controlo da área DP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Sala de controlo	16/09/2016	14:03	17:13	190	100,30	99,26	0,100	18,959	0,582	0,395
	23/09/2016	15:24	17:44	140	103,35	101,95	0,103	14,371	1,910	1,711
	03/10/2016	13:58	17:37	219	107,77	104,48	0,106	23,241	1,473	0,816
	17/10/2016	08:30	13:39	309	102,75	98,84	0,101	31,146	1,943	0,803
	27/10/2016	14:00	17:54	234	99,32	96,84	0,098	22,953	3,555	1,993
	02/11/2016	09:25	13:25	240	100,60	97,31	0,099	23,756	1,003	0,543
	15/11/2016	08:20	13:24	304	106,88	102,33	0,105	31,800	1,067	0,432
	02/12/2016	09:50	13:33	223	105,48	102,56	0,104	23,196	1,121	0,622
	16/12/2016	08:20	11:30	190	103,40	101,70	0,103	19,485	1,705	1,126
	03/02/2017	09:50	16:31	401	104,33	99,41	0,102	40,850	3,154	0,994
	12/01/2017	14:30	17:39	189	102,29	99,87	0,101	19,104	0,490	0,330
	06/02/2017	13:44	18:37	293	113,39	110,72	0,112	32,832	3,034	1,189
20/02/2017	08:30	01:27	237	113,92	109,53	0,112	26,479	6,729	3,271	

Filtros da área DP

Tabela 27 – Dados das amostras realizadas durante a operação de rotina nos Filtros da área DP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Rotina	28/09/2016	09:29	13:23	234	105,63	102,53	0,104	24,355	2,606	1,377
	06/10/2016	14:03	17:35	212	102,25	98,67	0,100	21,298	2,535	1,532
	25/10/2016	09:25	13:04	219	100,59	97,11	0,099	21,648	2,582	1,535
	04/11/2016	14:20	17:49	209	99,94	96,49	0,098	20,527	1,755	1,100
	19/12/2016	14:45	17:54	189	105,07	101,39	0,103	19,510	2,833	1,869
	14/01/2017	15:00	01:05	605	101,52	99,43	0,100	60,788	8,809	1,865
	24/02/2017	08:39	12:19	220	114,70	110,03	0,112	24,720	8,748	4,554

Tabela 28 – Dados das amostras realizadas durante a operação de mudança de panos nos Filtros da área DP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Mudança Panos	20/09/2016	09:39	13:28	229	105,48	107,36	0,106	24,370	1,019	0,538
	20/10/2016	09:54	10:48	54	102,66	100,48	0,102	5,485	1,341	3,147
	28/12/2016	10:10	13:51	221	104,66	99,44	0,102	22,553	2,010	1,147
	02/01/2017	10:40	14:53	253	104,63	100,01	0,102	25,887	4,586	2,280
	27/02/2017	10:03	14:14	251	114,84	113,04	0,114	28,599	11,386	5,124

Painel de Spinning da área SP

Tabela 29 – Dados das amostras realizadas no Painel de Spinning da área SP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Painel Spinning	15/09/2016	14:25	17:33	188	99,23	95,98	0,098	18,349	0,889	0,624
	26/09/2016	08:48	13:10	262	104,65	101,66	0,103	27,027	1,933	0,920
	03/10/2016	09:25	13:21	236	107,56	104,48	0,106	25,021	2,183	1,123
	18/10/2016	09:27	13:46	259	101,64	98,49	0,100	25,917	2,438	1,211
	02/11/2016	13:41	17:53	252	99,71	97,22	0,098	24,812	2,967	1,539
	16/11/2016	08:19	13:23	304	107,03	104,28	0,106	32,119	2,419	0,969
	05/12/2016	08:52	13:18	266	105,99	102,09	0,104	27,675	1,816	0,845
	20/12/2016	09:18	14:30	312	103,63	99,97	0,102	31,761	0,637	0,258
	04/01/2017	14:10	17:45	215	103,55	101,13	0,102	22,003	5,786	3,384
	16/01/2017	08:41	14:04	323	103,67	99,41	0,102	32,797	2,548	1,000
	07/02/2017	12:22	17:31	309	112,51	112,75	0,113	34,803	5,6	2,071
	23/02/2017	14:00	17:02	182	113,91	110,32	0,112	20,405	13,956	8,802
15/03/2017	13:30	16:36	186	98,54	97,78	0,098	18,258	3,179	2,241	

Sala de Jets da área SP

Tabela 30 – Dados das amostras realizadas na Sala de Jet da área SP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm³/min)	Volume aspirado (dm³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Sala de jets	16/09/2016	09:30	13:22	232	101,10	98,00	0,100	23,096	3,001	1,672
	23/09/2016	09:32	13:27	235	103,00	100,21	0,102	23,877	4,342	2,340
	04/10/2016	09:18	13:23	245	100,13	97,72	0,099	24,237	2,075	1,102
	17/10/2016	14:00	16:54	174	100,95	98,03	0,099	17,311	1,182	0,879
	03/11/2016	13:38	14:55	77	97,97	98,72	0,098	7,572	0,945	1,606
	21/11/2016	09:00	17:23	507	107,30	102,31	0,105	53,136	4,582	1,110
	05/12/2016	13:47	17:02	195	104,06	101,95	0,103	20,086	2,068	1,325
	21/12/2016	14:31	16:40	129	102,05	99,31	0,101	12,988	1,208	1,197
	04/01/2017	09:30	13:29	239	104,16	100,92	0,103	24,507	1,931	1,014
	26/01/2017	10:36	15:45	309	102,82	98,18	0,101	31,055	2,872	1,190
	07/02/2017	08:15	12:08	233	114,26	110,80	0,113	26,219	2,133	1,047
	22/02/2017	09:00	13:55	295	115,18	109,90	0,113	33,199	17,071	6,618
14/03/2017	14:00	16:55	175	112,70	110,55	0,112	19,534	3,746	2,468	

Preparação de dispersões de pigmentos da área SP

Tabela 31 – Dados das amostras realizadas na zona de Preparação de dispersões de pigmentos da área SP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm³/min)	Volume aspirado (dm³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N- dimetilacetamida no ar (ppm)
Preparação de dispersões de pigmentos	19/09/2016	09:36	12:56	200	100,99	101,18	0,101	20,217	0,778	0,495
	27/09/2016	14:04	17:31	207	105,19	103,92	0,105	21,643	11,913	7,084
	04/10/2016	14:03	17:06	183	100,31	97,94	0,099	18,140	2,272	1,612
	19/10/2016	10:15	13:21	186	102,66	98,28	0,100	18,688	2,055	1,415
	03/11/2016	09:12	13:15	243	99,84	97,84	0,099	24,018	2,542	1,362
	28/11/2016	08:25	12:19	234	108,04	101,40	0,105	24,504	2,687	1,411
	02/12/2016	13:50	17:45	235	104,97	102,35	0,104	24,360	1,815	0,959
	23/12/2016	09:00	13:29	269	103,82	100,76	0,102	27,516	0,521	0,244
	05/01/2017	09:18	13:46	268	104,26	99,74	0,102	27,336	2,743	1,291
	27/01/2017	13:39	18:29	290	102,40	97,21	0,100	28,943	2,298	1,022
	08/02/2017	08:19	18:42	623	115,03	112,42	0,114	70,851	133,85	24,314
	22/02/2017	09:00	17:37	517	112,54	109,90	0,111	57,501	31,345	7,016
15/03/2017	08:32	13:20	288	99,16	98,55	0,099	28,470	2,797	1,264	

Corredores das máquinas de Spinning da área SP

Tabela 32 – Dados das amostras realizadas nos Corredores das máquinas de Spinning da área SP

Local	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Entre a maq.3 e maq.4	21/09/2016	09:25	13:17	232	102,01	99,05	0,101	23,323	1,59	0,877
Entre a maq.7 e maq.8	21/09/2016	14:10	17:39	209	101,07	100,22	0,101	21,035	2,111	1,292
Entre a maq.5 e maq.6	22/09/2016	09:23	11:19	116	102,33	102,32	0,102	11,870	1,011	1,096
Entre a maq.9 e maq.10	27/09/2016	10:45	13:50	185	105,25	102,89	0,104	19,253	1,22	0,816
Entre a maq.1 e maq.2	29/09/2016	09:33	13:26	233	105,13	102,65	0,104	24,206	3,14	1,669
Entre a maq.1 e maq.2	07/10/2016	09:42	14:07	265	101,54	99,21	0,100	26,600	3,723	1,801
Entre a maq.3 e maq.4	07/10/2016	15:08	17:41	153	100,78	98,49	0,100	15,244	3,253	2,746
Entre a maq.5 e maq.6	12/10/2016	13:26	16:38	192	102,82	99,66	0,101	19,438	1,348	0,892

Local	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Entre a maq.7 e maq.8	13/10/2016	09:25	13:19	234	101,97	98,66	0,100	23,474	91,99	50,435
Entre a maq.9 e maq.10	13/10/2016	13:55	17:44	229	100,65	98,09	0,099	22,755	3,165	1,790
Entre a maq.1 e maq.2	20/10/2016	13:42	17:54	252	101,40	98,42	0,100	25,177	4,099	2,095
Entre a maq.7 e maq.8	21/10/2016	13:40	14:28	48	100,09	99,80	0,100	4,797	0,73	1,958
Entre a maq.7 e maq.8	24/10/2016	08:30	13:46	316	101,59	97,83	0,100	31,508	3,639	1,486
Entre a maq.9 e maq.10	24/10/2016	14:15	17:27	192	100,44	97,09	0,099	18,963	1,884	1,279
Entre a maq.5 e maq.6	27/10/2016	09:20	13:27	247	101,16	97,67	0,099	24,555	3,901	2,045
Entre a maq.3 e maq.4	28/10/2016	09:25	11:33	128	100,98	98,70	0,100	12,780	2,523	2,541
Entre a maq.1 e maq.2	07/11/2016	08:31	12:11	220	108,84	105,61	0,107	23,590	2,775	1,514
Entre a maq.3 e maq.4	07/11/2016	12:30	17:05	275	108,90	105,66	0,107	29,502	3,118	1,360

Local	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Entre a maq.9 e maq.10	08/11/2016	09:18	13:48	270	109,81	105,99	0,108	29,133	4,655	2,056
Entre a maq.5 e maq.6	08/11/2016	14:30	16:18	108	109,05	105,84	0,107	11,604	2,412	2,675
Entre a maq.7 e maq.8	11/11/2016	09:25	13:48	263	105,35	102,31	0,104	27,307	2,368	1,116
Entre a maq.3 e maq.4	14/12/2016	09:20	13:40	260	104,18	101,18	0,103	26,697	2,497	1,204
Entre a maq.9 e maq.10	14/12/2016	14:05	17:50	225	103,45	101,00	0,102	23,001	4,191	2,345
Entre a maq.5 e maq.6	20/12/2016	14:52	18:20	208	102,59	90,50	0,097	20,081	1,864	1,195
Entre a maq.7 e maq.8	21/12/2016	10:20	14:00	220	103,28	99,42	0,101	22,297	0,749	0,432
Entre a maq.1 e maq.2	30/12/2016	10:10	14:53	293	102,84	100,51	0,102	29,791	3,11	1,344
Entre a maq.3 e maq.4	06/01/2017	09:31	13:40	249	103,71	99,61	0,102	25,314	0,903	0,459
Entre a maq.5 e maq.6	09/01/2017	14:55	16:48	113	101,43	98,43	0,100	11,292	0,574	0,654

Local	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Entre a maq.7 e maq.8	11/01/2017	09:32	16:28	416	103,70	100,42	0,102	42,457	2,615	0,793
Entre a maq.1 e maq.2	12/01/2017	09:37	14:11	274	103,66	99,99	0,102	27,900	7,104	3,277
Entre a maq.9 e maq.10	24/01/2017	09:53	14:31	278	101,82	98,34	0,100	27,822	2,948	1,364
Entre a maq.7 e maq.8	15/02/2017	08:30	13:21	208	115,82	110,70	0,113	23,558	12,466	6,810
Entre a maq.5 e maq.6	16/02/2017	08:28	13:36	223	113,81	109,89	0,112	24,943	10,669	5,505
Entre a maq.1 e maq.2	16/02/2017	12:25	17:09	284	112,13	110,30	0,111	31,585	21,33	8,691
Entre a maq.3 e maq.4	17/02/2017	08:34	13:42	308	115,03	110,43	0,113	34,721	14,144	5,243

Pan-Dryer da área SR

Tabela 33 – Dados das amostras realizadas durante a operação de rotina do Pan-Dryer da área DP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Rotina	28/09/2016	14:07	17:43	216	104,62	103,25	0,104	22,450	3,567	2,045
	18/10/2016	14:25	16:52	147	101,23	100,49	0,101	14,826	3,782	3,283
	25/10/2016	13:35	16:16	161	100,38	97,12	0,099	15,899	2,695	2,182
	29/11/2016	13:55	18:14	259	108,12	102,28	0,105	27,247	1,254	0,592
	26/12/2016	13:45	17:54	249	105,31	100,50	0,103	25,623	1,005	0,505
	05/01/2017	14:17	17:55	218	102,44	100,03	0,101	22,069	1,848	1,078
	13/02/2017	13:37	17:47	250	115,73	111,34	0,114	28,384	2,624	1,190

Tabela 34 – Dados das amostras realizadas durante a operação de abertura do Pan-Dryer da área DP

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm ³ /min)	Volume aspirado (dm ³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Abertura	20/09/2016	14:35	14:42	7	102,83	101,99	0,102	0,717	1,191	21,382
	06/10/2016	10:30	10:43	13	103,51	103,20	0,103	1,344	10,904	104,445
	26/10/2016	13:20	13:28	8	100,44	99,60	0,100	0,800	0,854	13,736
	04/11/2016	10:30	10:46	16	100,66	99,86	0,100	1,604	0,652	5,231
	06/12/2016	10:10	10:18	8	106,09	102,69	0,104	0,835	0,960	14,795
	17/01/2017	10:40	10:48	8	103,65	101,14	0,102	0,819	1,902	29,883
	21/02/2017	13:20	13:27	7	114,66	112,12	0,113	0,794	1,165	18,890

Máquina de spinning da Instalação Piloto

Tabela 35 – Dados das amostras realizadas durante a operação de arranque da Máquina de Spinning da Instalação Piloto

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm³/min)	Volume aspirado (dm³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Arranque	26/09/2016	13:55	17:06	191	104,66	101,54	0,103	19,692	1,279	0,836
	21/10/2016	08:30	13:20	290	101,82	97,59	0,100	28,915	1,441	0,641
	22/11/2016	15:55	18:07	132	107,62	103,03	0,105	13,903	1,544	1,429
	17/01/2017	15:15	17:03	108	102,94	99,68	0,101	10,941	1,087	1,279
	02/02/2017	13:45	18:26	281	108,59	139,59	0,124	34,869	3,531	1,303

Tabela 36 – Dados das amostras realizadas durante a operação de rotina da Máquina de Spinning da Instalação Piloto

Zona	Data	Início (h:m)	Fim (h:m)	Tempo (min)	Calibração Antes (ml/min)	Calibração Depois (ml/min)	Caudal sucção (dm³/min)	Volume aspirado (dm³)	Concentração Amostra (ppm)	Concentração média de N,N-dimetilacetamida no ar (ppm)
Rotina	29/09/2016	14:15	16:33	138	105,38	102,14	0,104	14,319	2,317	2,083
	14/10/2016	09:25	11:35	130	101,16	100,96	0,101	13,138	2,105	2,062
	26/11/2016	13:50	17:36	226	101,33	97,50	0,099	22,468	2,612	1,496
	21/02/2017	14:00	16:41	161	113,21	111,50	0,112	18,089	6,654	4,734

Anexo IV

Resultados experimentais, curvas ajustadas e parâmetros calculados.

Solução 1000AN/CD1

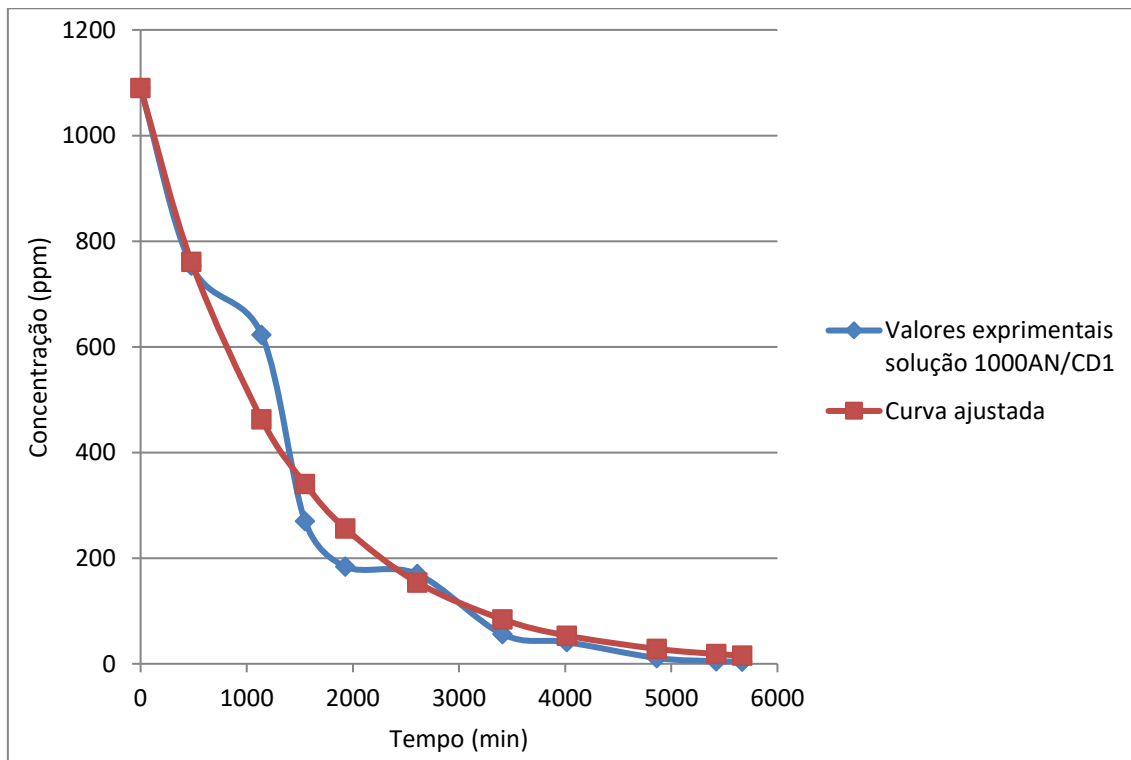


Figura 51 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD1 e valores da curva ajustada.

Tabela 37 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD1

Parâmetros	
α	0,704196
β	33,940267
γ	0,000892
δ	0,036187
ϵ	36,808164
Σ Erro	
	37591

Solução 1000AN/CD3

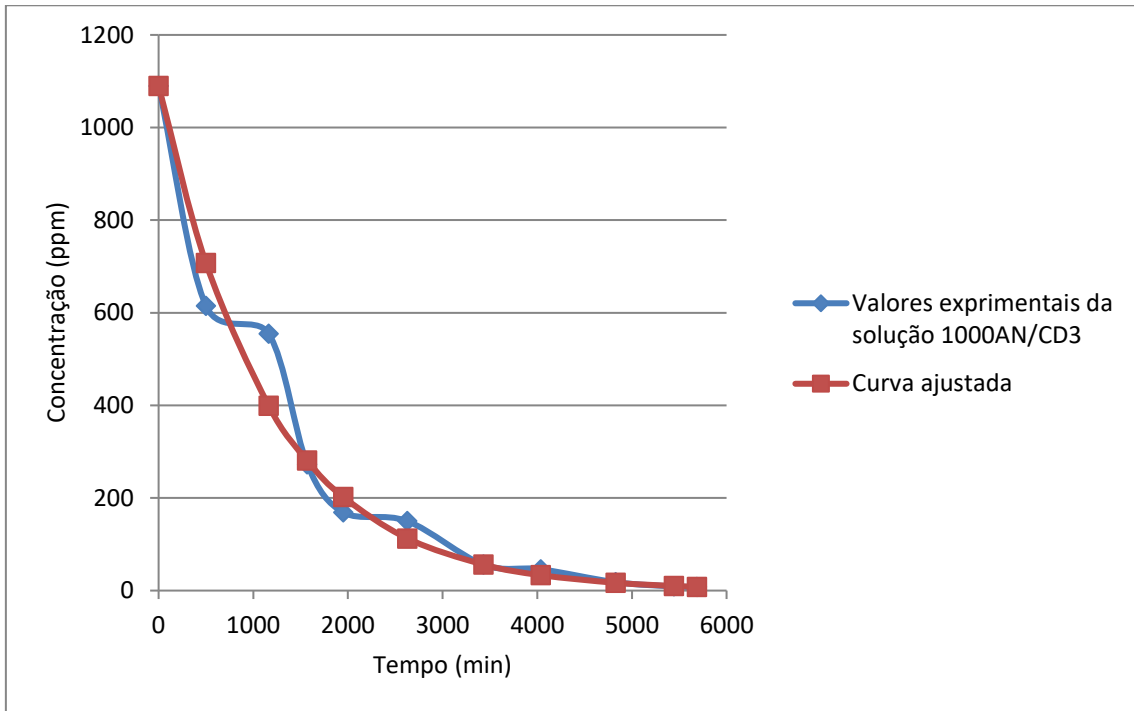


Figura 52 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD3 e valores da curva ajustada.

Tabela 38 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD3

Parâmetros	
α	1,557458
β	168,161576
γ	0,000889
δ	0,093289
ϵ	36,879006
Σ Erro	
	35502

Solução 1000AN/CD5

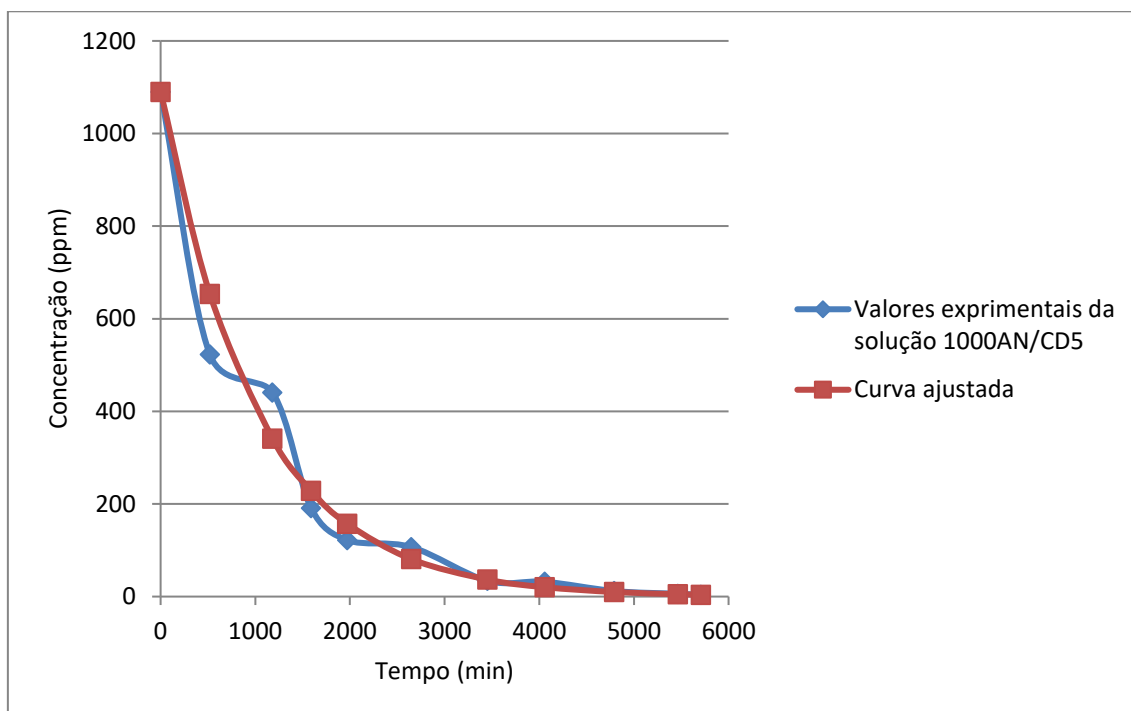


Figura 53 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD5 e valores da curva ajustada.

Tabela 39 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD5

Parâmetros	
α	1,629191
β	161,534081
γ	0,000885
δ	0,097407
ϵ	36,873252
Σ Erro	
	30582

Solução 1000AN/CD7

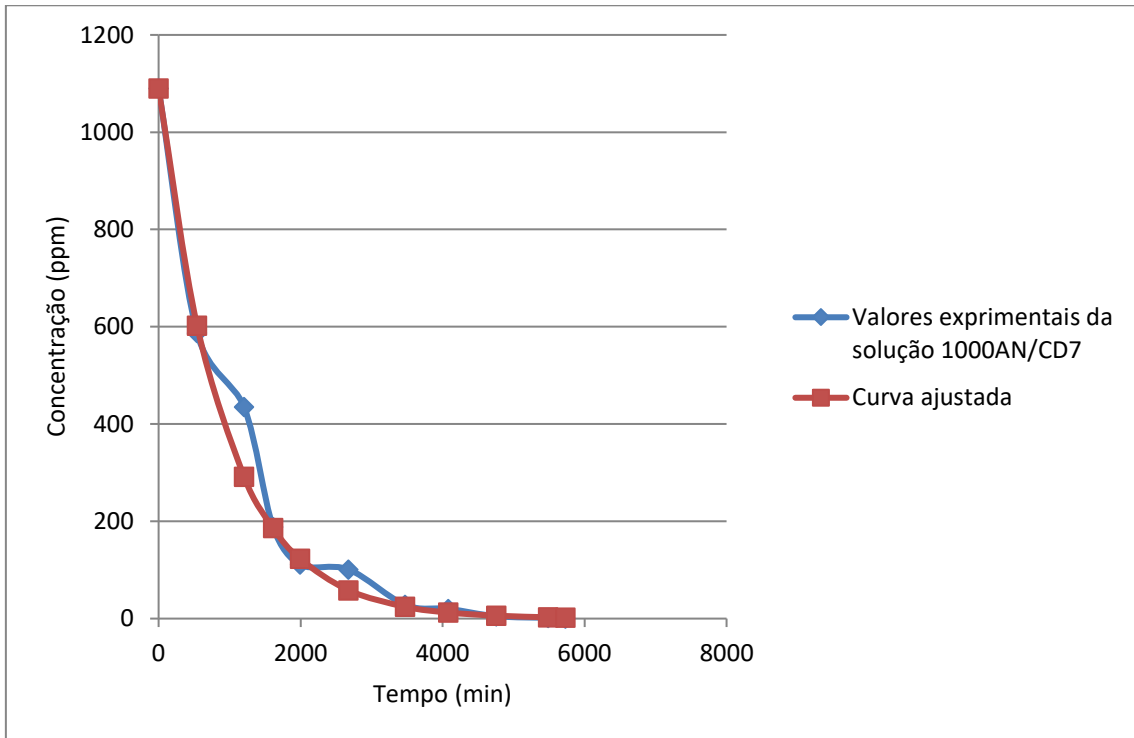


Figura 54 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD7 e valores da curva ajustada.

Tabela 40 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD7

Parâmetros	
α	1,723742
β	160,565336
γ	0,000881
δ	0,102012
ϵ	36,879378
Σ Erro	
	22844

Solução 1000AN/CD9

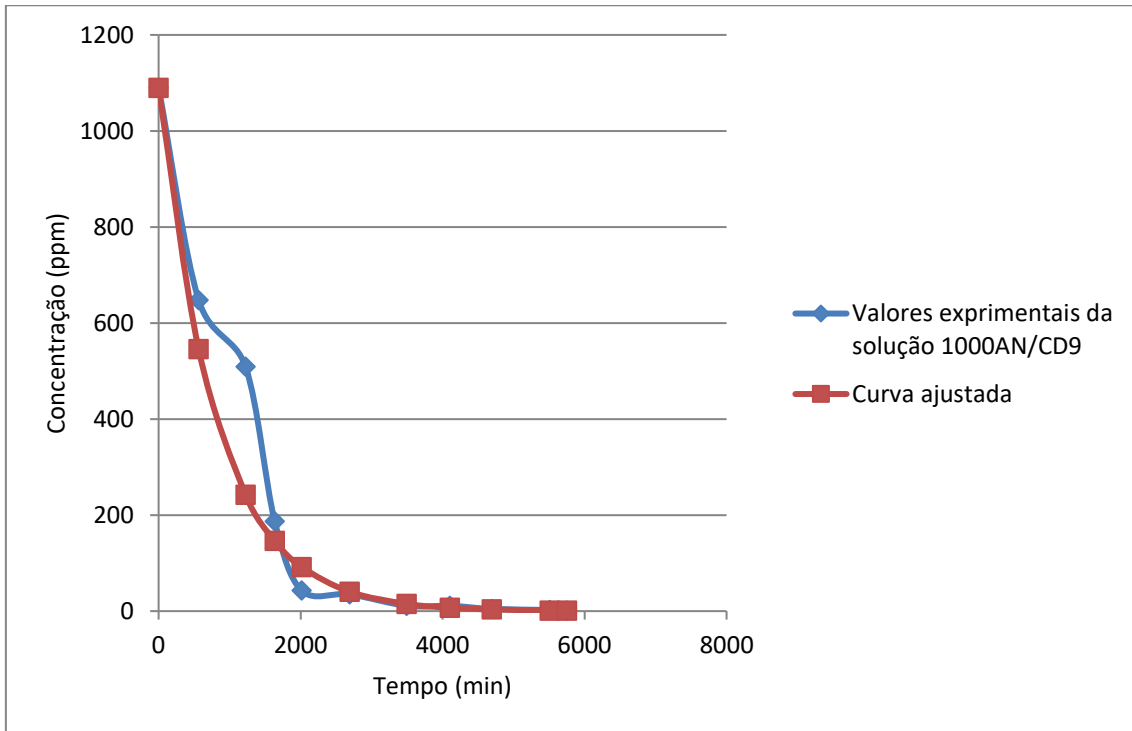


Figura 55 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD9 e valores da curva ajustada.

Tabela 41 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD9

Parâmetros	
α	1,786623
β	153,938721
γ	0,000877
δ	0,105733
ϵ	36,856786
Σ Erro	85646

Solução 1000AN/CD12

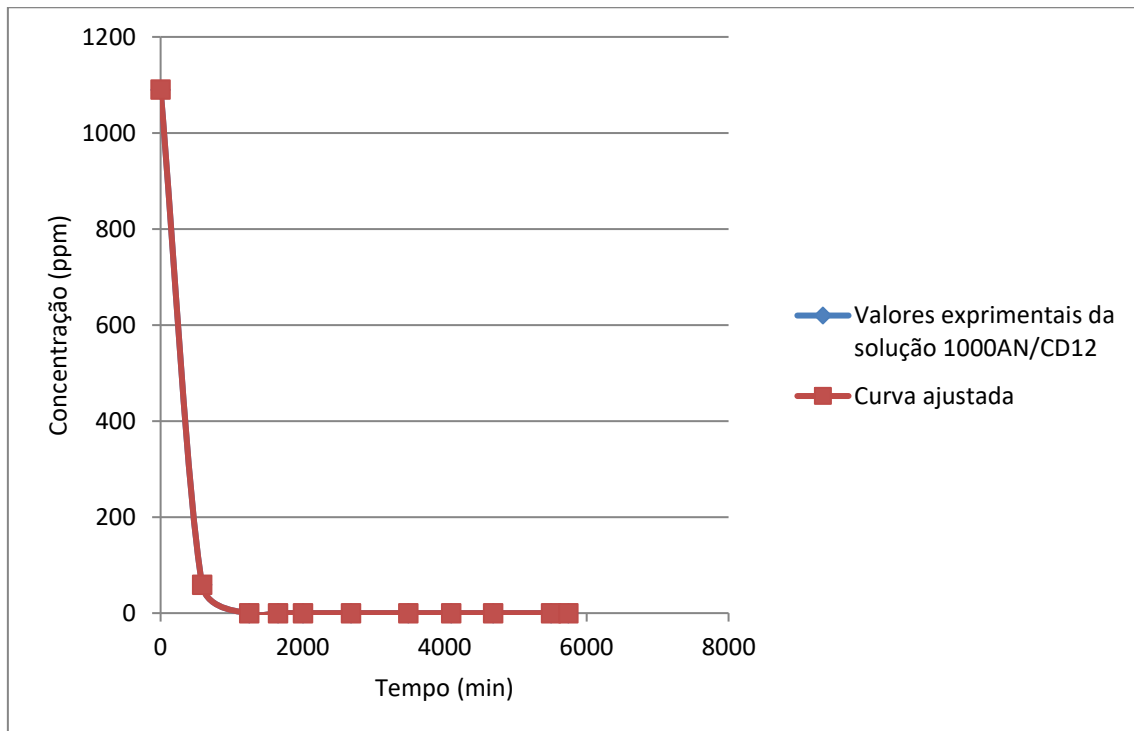


Figura 56 – Valores experimentais da solução 1000AN/CD12 e valores da curva ajustada.

Tabela 42 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 1000AN/CD12

Parâmetros	
α	2,559612
β	72,6214
γ	0,000716
δ	0,151479
ϵ	46,34279
Σ Erro	
	0

Solução 600AN/CD1

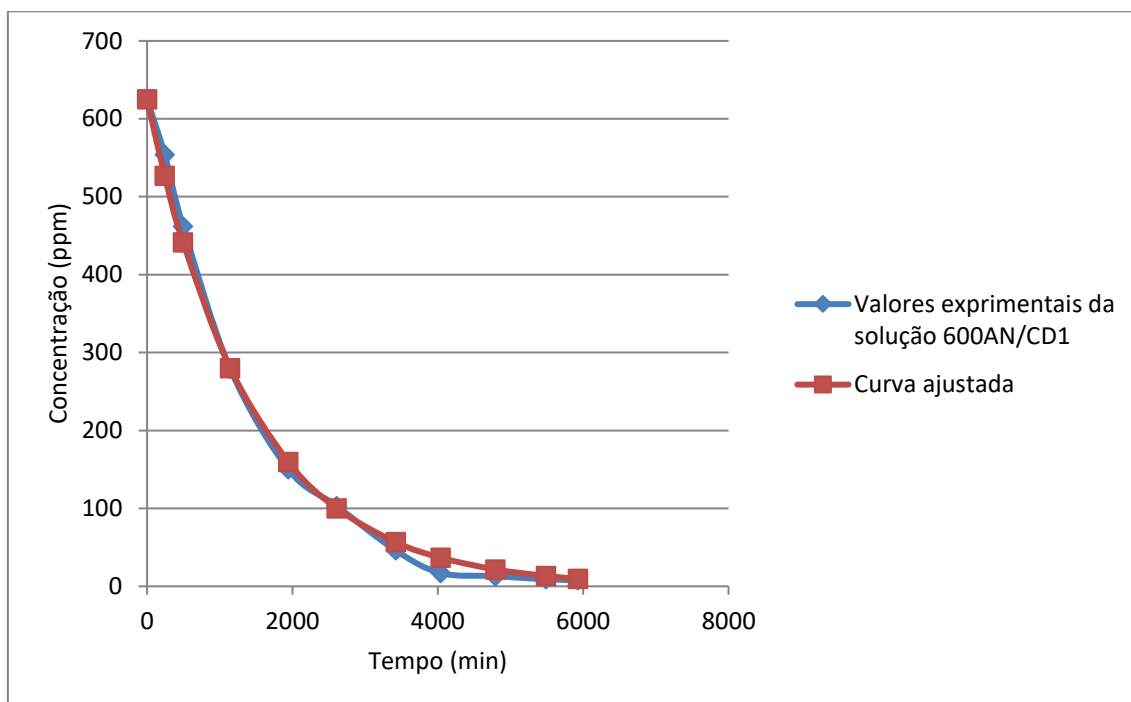


Figura 57 – Valores experimentais da solução 600AN/CD1 e valores da curva ajustada.

Tabela 43 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD1

Parâmetros	
α	0,960376
β	50,551066
γ	0,001545
δ	0,036938
ϵ	50,212558
Σ Erro	
	1858

Solução 600AN/CD3

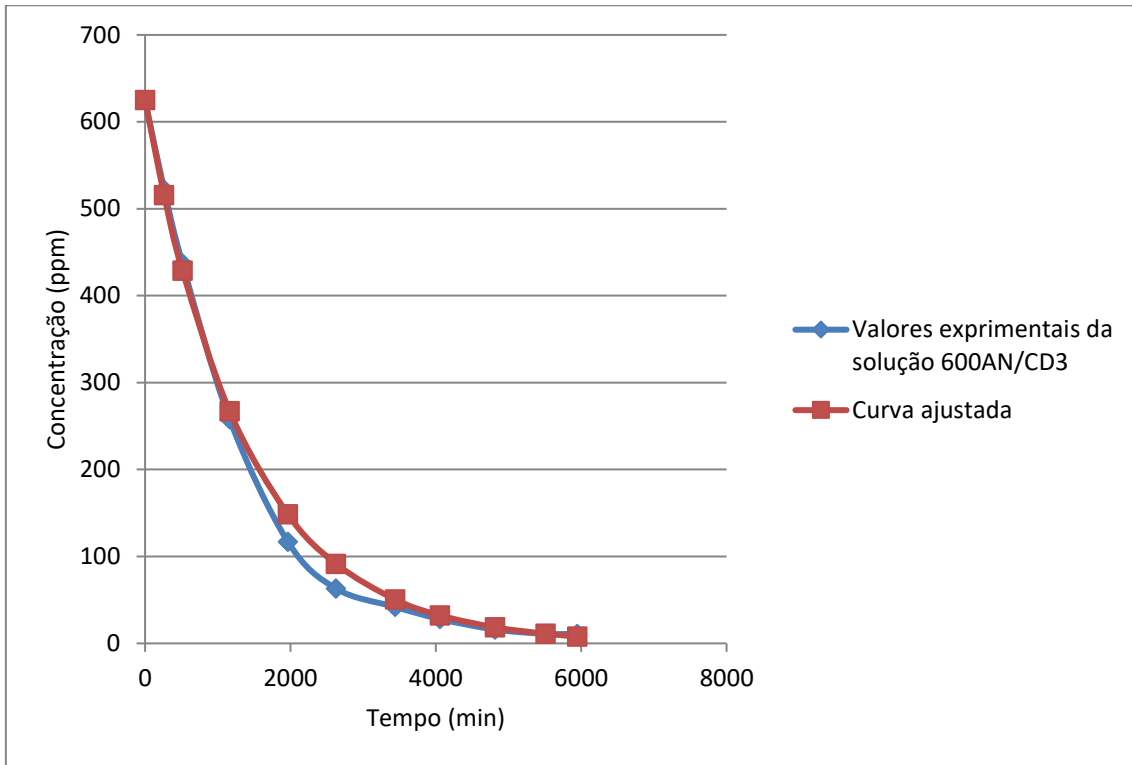


Figura 58 – Valores experimentais da solução 600AN/CD3 e valores da curva ajustada.

Tabela 44 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD3

Parâmetros	
α	1,225448
β	124,554776
γ	0,001542
δ	0,074331
ϵ	50,679794
Σ Erro	
	2102

Solução 600AN/CD5

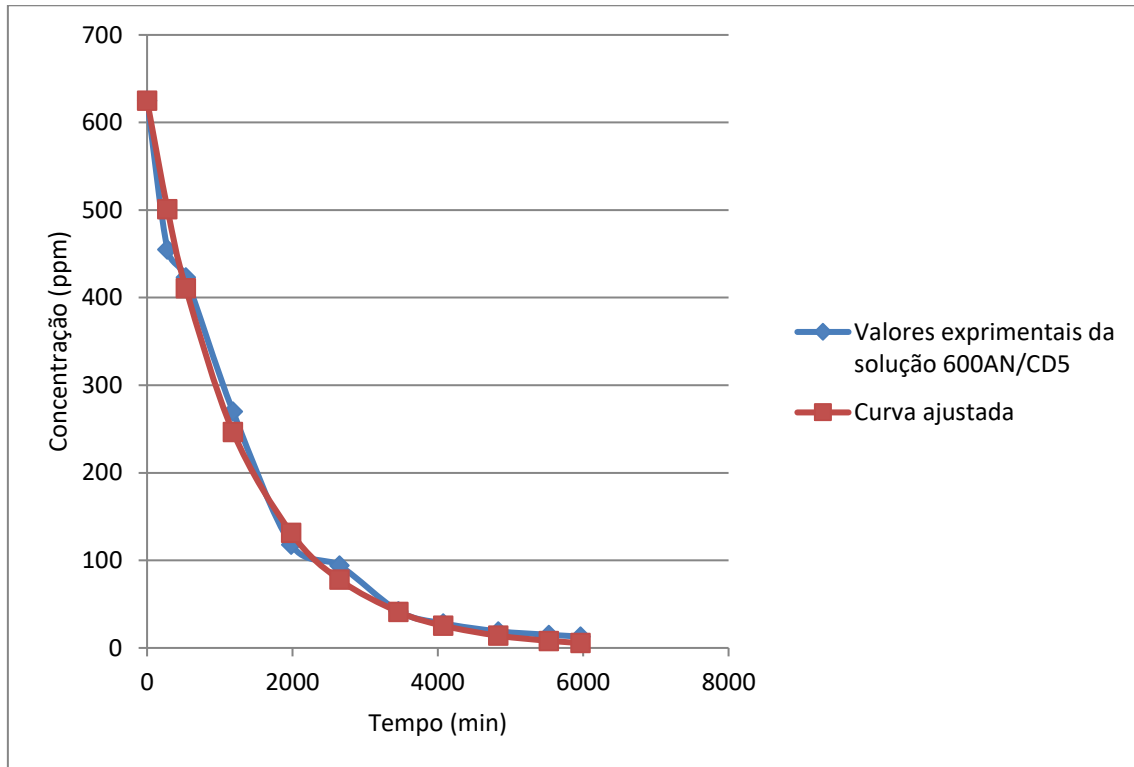


Figura 59 – Valores experimentais da solução 600AN/CD5 e valores da curva ajustada.

Tabela 45 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD5

Parâmetros	
α	1,251280
β	120,738574
γ	0,001537
δ	0,075897
ϵ	50,663478
Σ Erro	
	3390

Solução 600AN/CD7

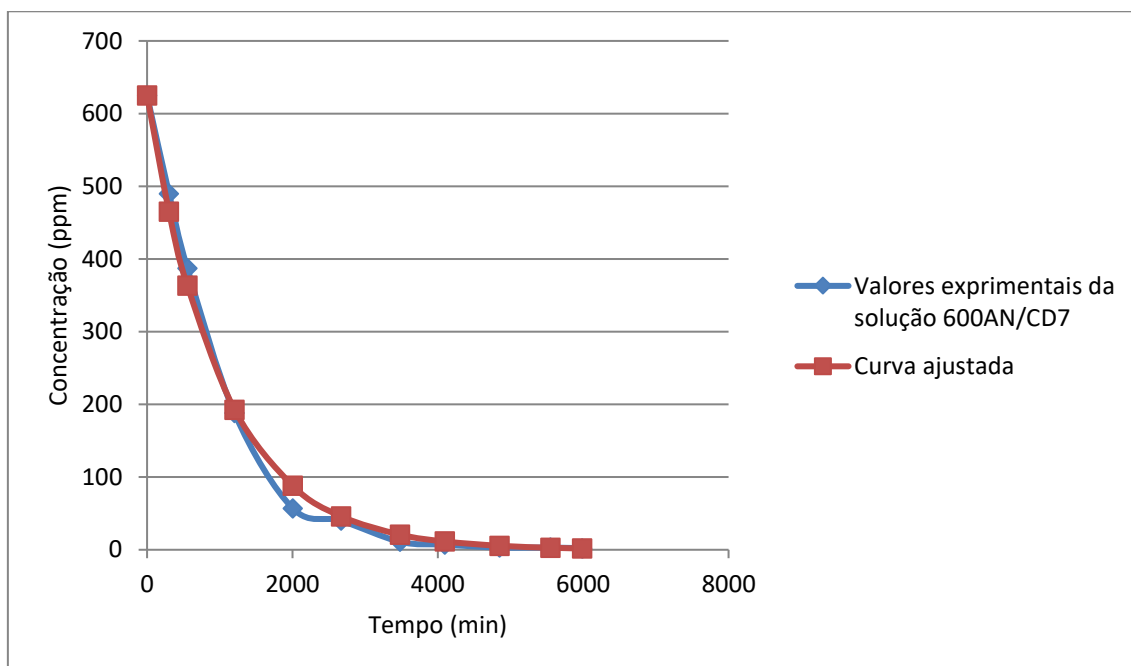


Figura 60 – Valores experimentais da solução 600AN/CD7 e valores da curva ajustada.

Tabela 46 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD7

Parâmetros	
α	1,339716
β	111,322806
γ	0,001523
δ	0,081262
ϵ	50,466969
Σ Erro	
	2326

Solução 600AN/CD9

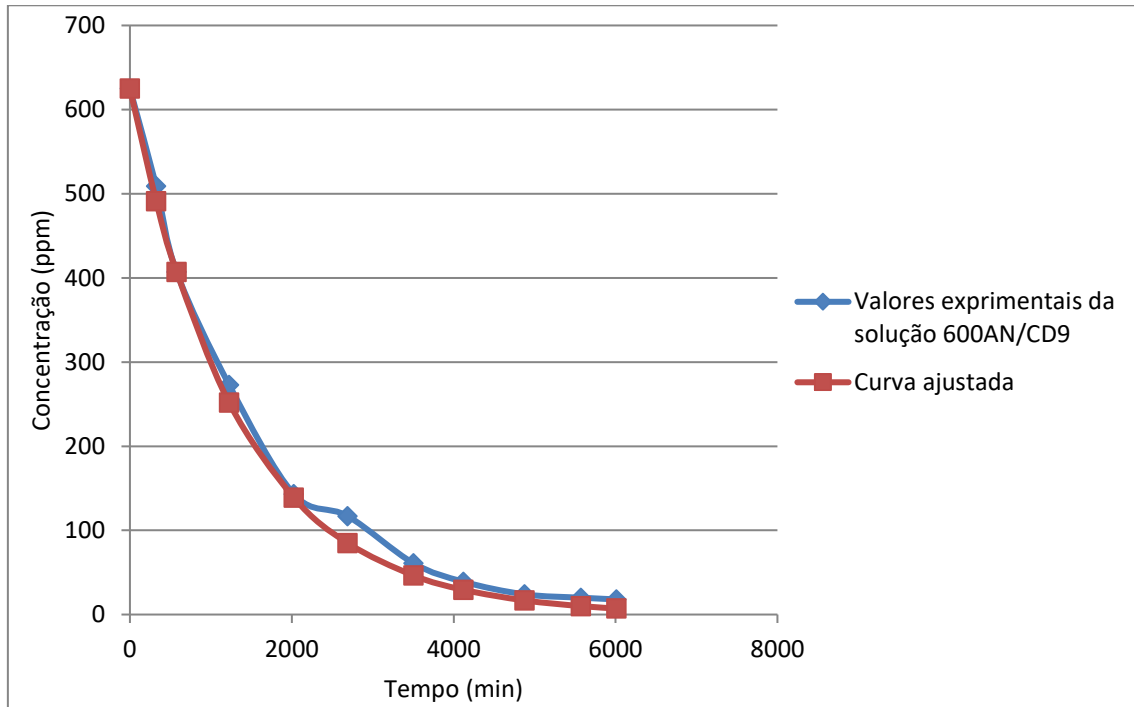


Figura 61 – Valores experimentais da solução 600AN/CD9 e valores da curva ajustada.

Tabela 47 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD9

Parâmetros	
α	1,531974
β	187,134951
γ	0,001555
δ	0,090663
ϵ	38,857389
Σ Erro	
	2394

Solução 600AN/CD12

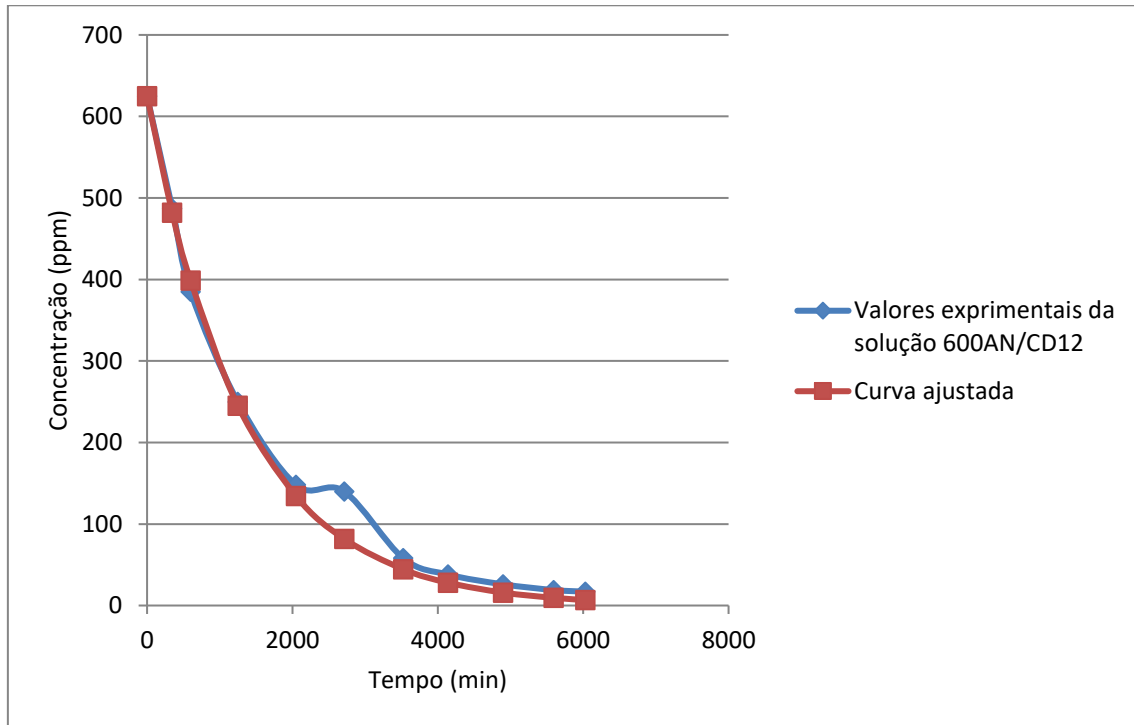


Figura 62 – Valores experimentais da solução 600AN/CD12 e valores da curva ajustada.

Tabela 48 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 600AN/CD12

Parâmetros	
α	1,576889
β	196,497861
γ	0,001555
δ	0,093468
ϵ	38,001237
Σ Erro	
	4401

Solução 300AN/CD1

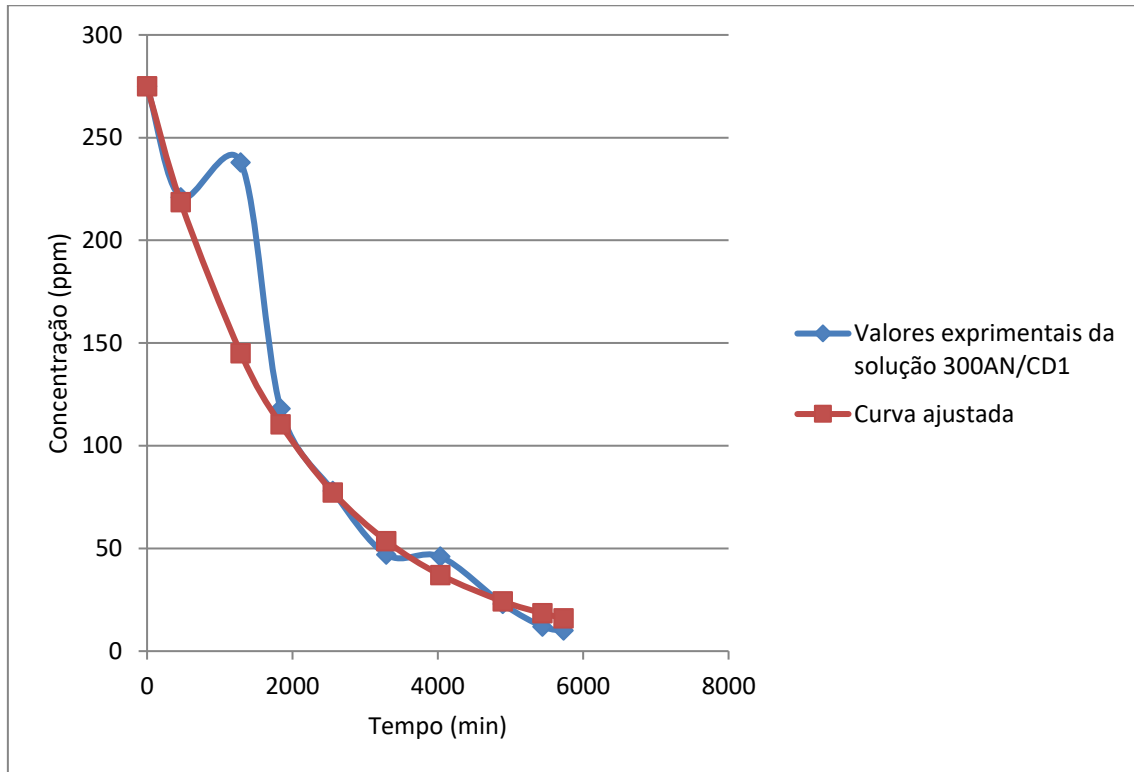


Figura 63 – Valores experimentais da solução 300AN/CD1 e valores da curva ajustada.

Tabela 49 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD1

Parâmetros	
α	1,049900
β	131,404852
γ	0,003539
δ	0,062134
ϵ	54,711769
Σ Erro	
	8911

Solução 300AN/CD3

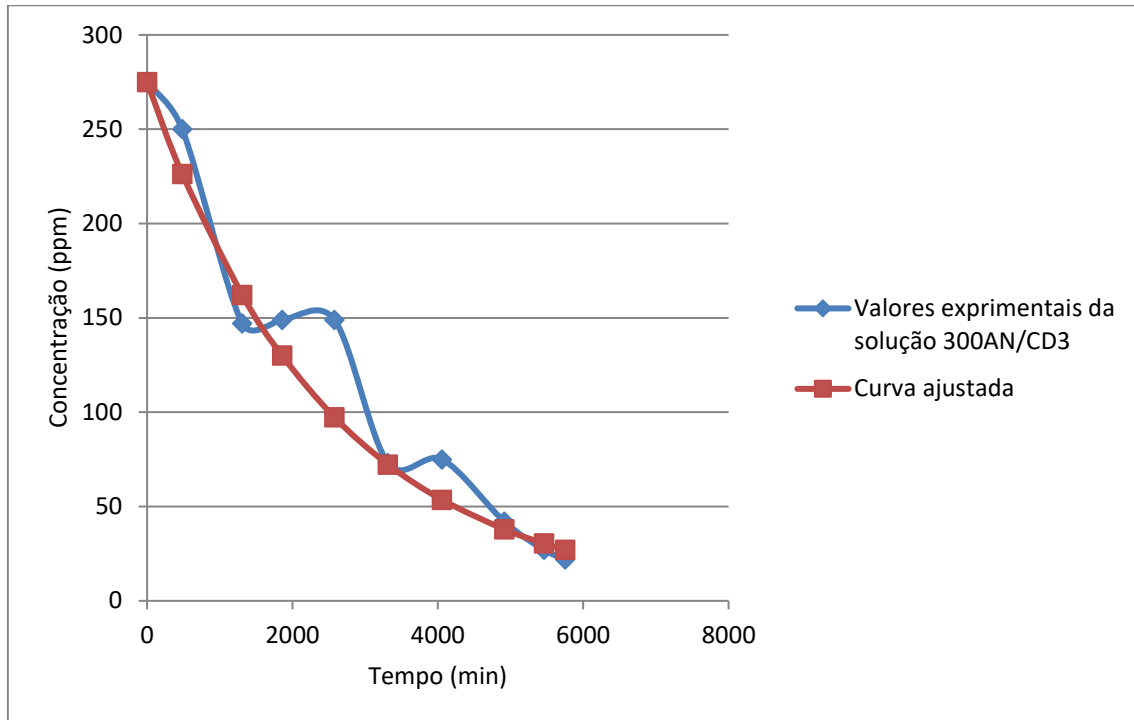


Figura 64 – Valores experimentais da solução 300AN/CD3 e valores da curva ajustada.

Tabela 50 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD3

Parâmetros	
α	0,856743
β	137,603150
γ	0,003560
δ	0,064746
ϵ	52,965625
Σ Erro	
	4335

Solução 300AN/CD5

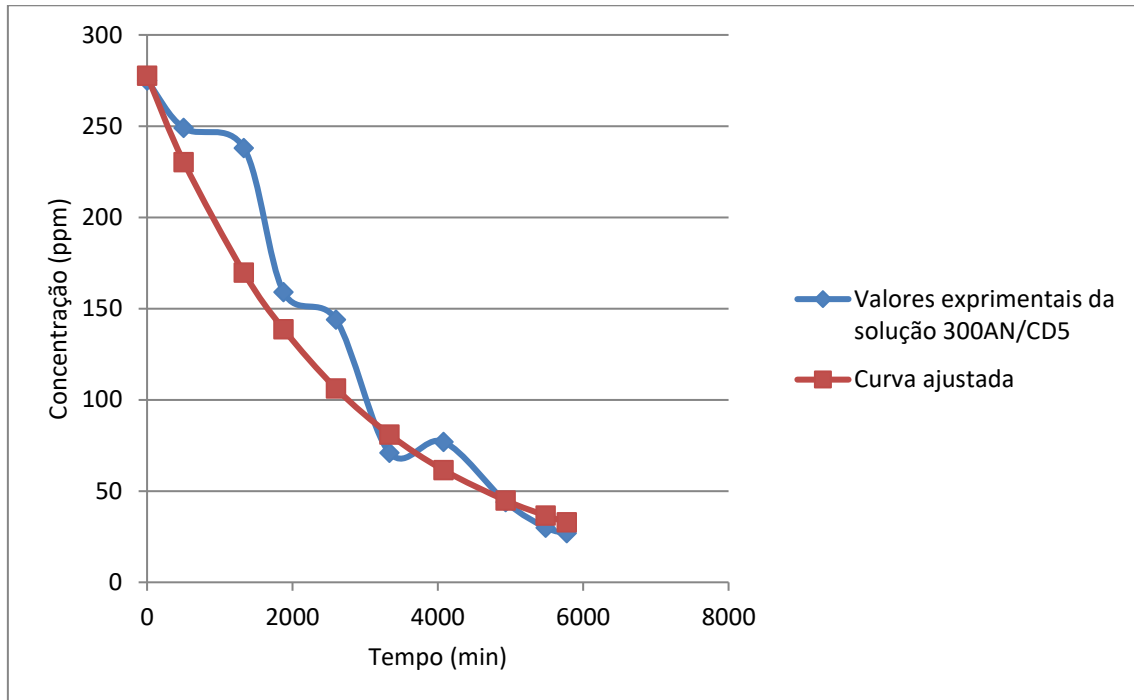


Figura 65 – Valores experimentais da solução 300AN/CD5 e valores da curva ajustada.

Tabela 51 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD5

Parâmetros	
α	0,697248
β	118,833559
γ	0,003531
δ	0,062978
ϵ	53,741643
Σ Erro	7271

Solução 300AN/CD7

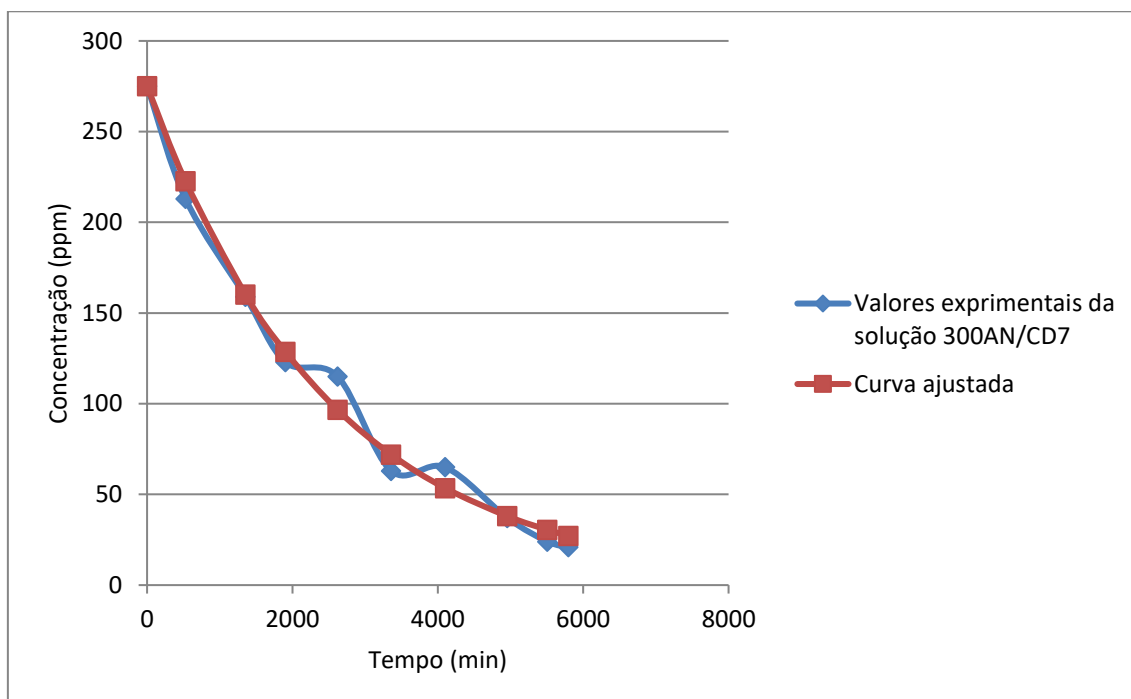


Figura 66 – Valores experimentais da solução 300AN/CD7 e valores da curva ajustada.

Tabela 52 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD7

Parâmetros	
α	1,002810
β	143,637013
γ	0,003559
δ	0,057195
ϵ	53,508942
Σ Erro	
	762

Solução 300AN/CD9

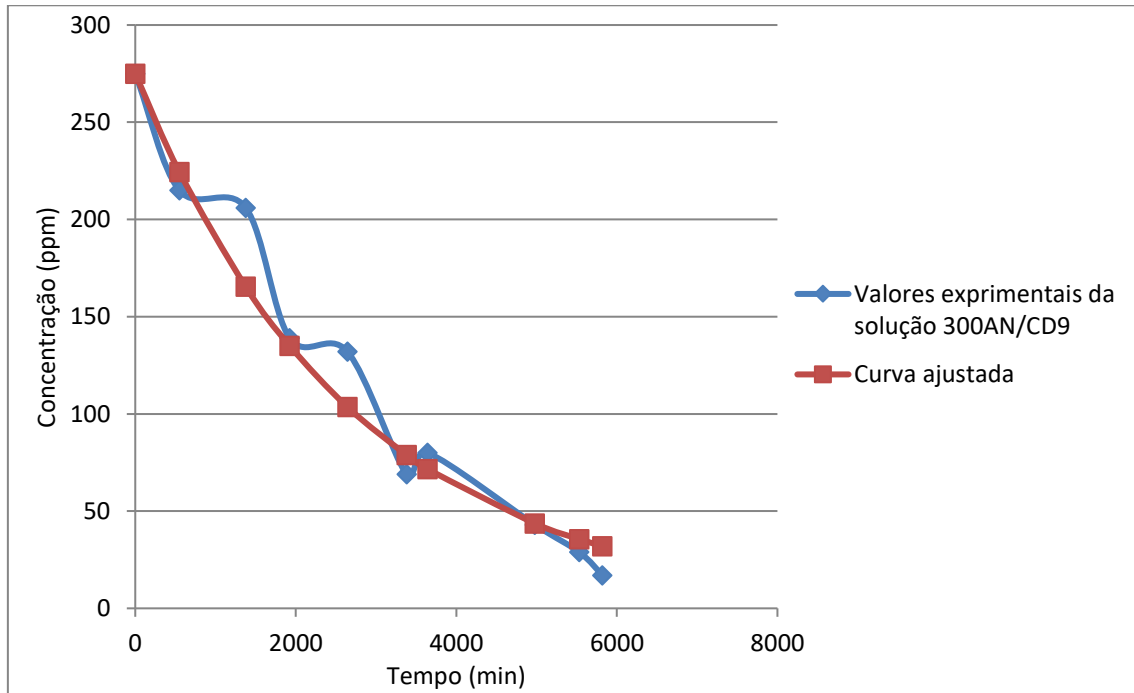


Figura 67 – Valores experimentais da solução 300AN/CD9 e valores da curva ajustada.

Tabela 53 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD9

Parâmetros	
α	1,087587
β	231,410866
γ	0,003583
δ	0,078637
ϵ	40,318902
Σ Erro	
	3002

Solução 300AN/CD12

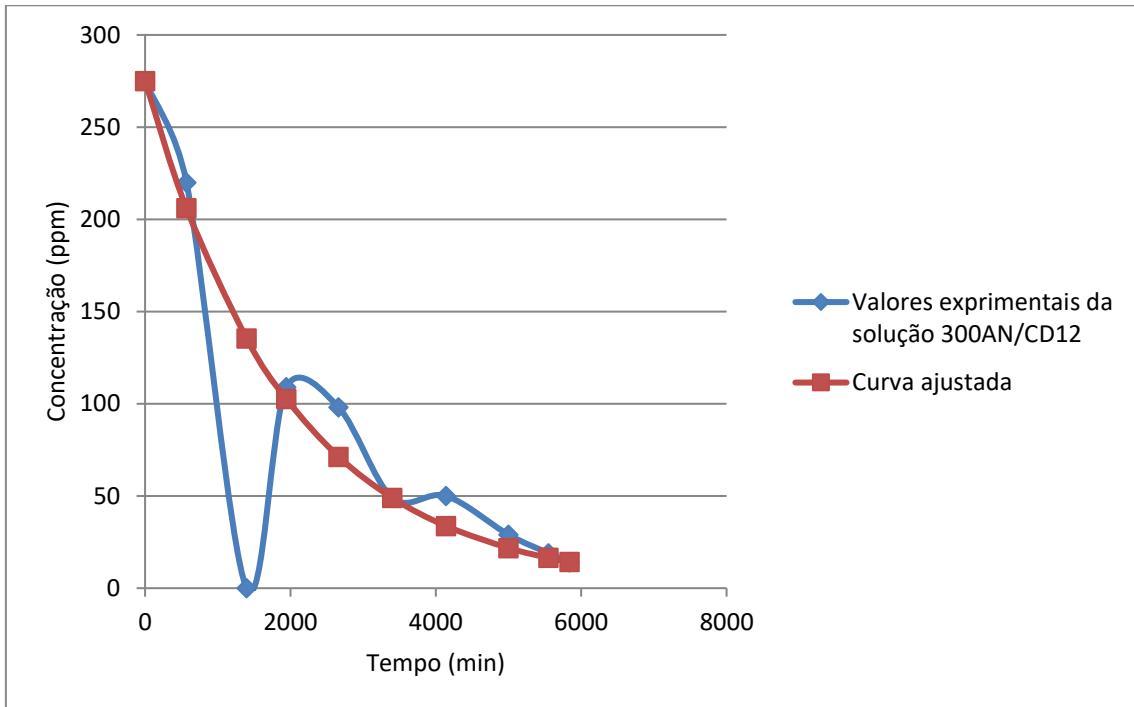


Figura 68 – Valores experimentais da solução 300AN/CD12 e valores da curva ajustada.

Tabela 54 – Parâmetros e Erro quadrático da curva ajustada aos valores experimentais da solução 300AN/CD12

Parâmetros	
α	1,427006
β	242,932633
γ	0,003560
δ	0,086344
ϵ	42,002178
Σ Erro	
	19613