



Estudo em escala piloto da remoção de poluidor prioritário no meio ambiente (MVC) do polímero PVC

R. F. Silva¹ ; L. M. N. de Góis¹; C. C. S. Trigo²

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/Escola Politécnica/Universidade Federal da Bahia (rodrigoengquimico@hotmail.com; Imario@ufba.br)

²Centro Universitário Jorge Amado (camillatrigo@hotmail.com)

Resumo

O processo de produção do PVC (poli(cloreto de vinila)) tem como base a reação de polimerização do MVC (monocloreto de vinila) sendo que, normalmente, parte do MVC não polimerizado ainda permanece no interior das partículas do PVC. Atualmente, as plantas industriais de produção do PVC têm buscado a minimização do teor de MVC residual com o objetivo de atender à legislação vigente, visto que o MVC é considerado um poluidor prioritário, podendo causar contaminações no meio ambiente e assim afetar, conseqüentemente, a saúde humana. Como alternativa, a literatura sugere a separação do MVC da lama de PVC através do contato com o vapor d'água, em torres de *stripping*. O presente trabalho estuda a remoção do MVC da lama de PVC (produzida por polimerização em suspensão) através de uma coluna *stripper*, em escala piloto. São analisadas as influências de parâmetros operacionais, segundo um planejamento fatorial, sobre a remoção do MVC. Foi obtida uma maior redução da concentração do MVC para as vazões mínimas de vapor e lama.

Palavras-chave: Contaminação por MVC. *Stripping*. Poli(cloreto de vinila).

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Abstract

The PVC (poly(vinyl chloride)) production process is based on the polymerization reaction of VCM (vinyl monochloride), and normally part of unreacted VCM remains inside the particles of PVC. Currently, the PVC industrial plants have sought to minimize the residual content of MVC in order to meet the current legislation, since the VCM is considered a priority polluter and can cause contamination in the environment and so affect consequently the human health. Alternatively, the literature suggests the separation of VCM from PVC slurry through contact with steam in stripping towers. In this work, it was developed a study about the removal of VCM from PVC slurry (PVC produced by suspension polymerization) through a stripper pilot column. The influences of operational parameters on the removal of VCM was studied according to a factorial design. It was obtained a further reducing the concentration of the VCM for the minimum flows of steam and PVC slurry.

Key words: VCM contamination. Stripping. Poly(vinyl chloride).

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

O polímero poli(cloreto de vinila)(PVC), cuja unidade monomérica é o cloreto de vinila(MVC), pode ser produzido por alguns métodos, dentre os quais estão a polimerização em emulsão, polimerização em massa, polimerização em solução e em suspensão. No processo de polimerização em suspensão, o mais utilizado, a conversão normalmente assume valores entre 83 e 90%. Sendo assim, faz-se necessário uma posterior purificação com o objetivo de aumentar ainda mais a pureza da suspensão ou lama de PVC.

O cloreto de vinila é classificado pela *Environmental Protection Agency* (EPA), como um poluidor prioritário(HWANG, *et. al.*, 1992) e pertence ao grupo primário de produtos carcinogênicos. Assim, sua ausência no PVC torna-se de grande importância tanto para o meio ambiente, quanto para a saúde humana em geral.

A maior parte do cloreto de vinila emitido, a depender da tecnologia utilizada, pode escapar para a atmosfera, e no solo, evapora ou migra para as águas subterrâneas, sendo que o processo primário de transporte do cloreto de vinila em águas naturais é a volatilização para a atmosfera. Neste contexto, sabe-se que a constante da Lei de Henry do cloreto de vinila é de $0,0278 \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ à $24,8^\circ\text{C}$, indicando sua rápida partição para a atmosfera.

Segundo Campos e Seo (2009), as fontes de contaminação podem ser atmosférica, por descarga desse gás pelas empresas que processam ou produzem o cloreto de vinila (CV), ou evaporação de áreas onde o gás é descartado ou armazenado; pode também ser o ar no interior dos novos carros pode conter CV em níveis elevados, porque o CV pode ser desprendido das diversas partes plásticas existentes nesses novos modelos; e por fim a exposição dos trabalhadores durante transporte, estocagem e manipulação.

A contaminação por MVC pode causar acrosteolise, que leva a uma degeneração do osso na ponta dos dedos; e também angiosarcoma, uma forma muito rara de tumor no fígado. Segundo Pereira (2005), a exposição ao MVC acumulada de 288 ppm é o valor mínimo para a ocorrência de angiosarcoma, e a regulamentação do MVC para condições de trabalho fica entre 1 a 5 ppm.

Dentre as principais tecnologias envolvendo a remoção do MVC da lama de PVC existentes na literatura, pode-se destacar como as principais: a coluna *stripper* com pratos perfurados, o aquecimento da suspensão de PVC sob pressões subatmosféricas (HUGHES e PLAINFIELD, 1980), o borbulhamento com vapor (NOËL, *et al*), a utilização de coluna com recheios do tipo tellerette (OKADA, *et al.*, 1985) e a utilização de *stripping* em leito fluidizado (PEEV, *et al.*, 1989).

No processo de *stripping* contínuo, alguns parâmetros são de grande importância no processo de separação do MVC da lama de PVC, dentre os quais tem-se a pressão de operação da coluna, a temperatura de alimentação da lama, as vazões de lama e vapor, porosidade da partícula do PVC, a temperatura de transição vítrea, dentre outras. Este último, pode ser considerado como um dos mais relevantes no processo, já que trata da temperatura a partir da qual o MVC desorve da partícula do PVC com maior facilidade.

De acordo com Noël *et al.*(1980), é essencial manter a temperatura da lama em um valor igual ou superior à temperatura de transição vítrea do polímero. Agora com relação ao limite superior da temperatura sob a qual o esgotamento pode ocorrer, pode-se afirmar que este é imposto pela temperatura de degradação do polímero.

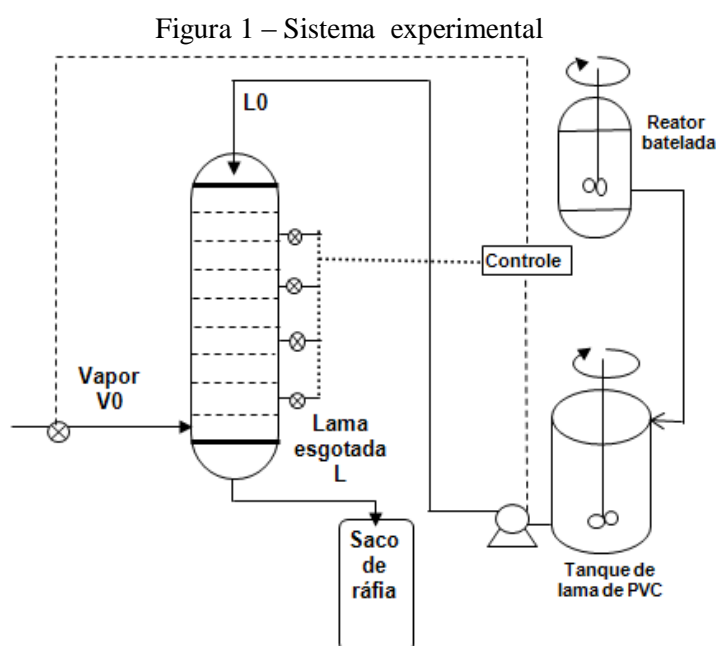
O presente estudo portanto, envolve o *stripping* ou esgotamento da lama de PVC, para a retirada do MVC (agente cancerígeno) não reagido. A metodologia utilizada segue um planejamento experimental envolvendo variáveis operacionais da coluna *stripper*, onde são determinadas as melhores condições operacionais do processo.



2 Metodologia

2.1 Sistema Experimental

O sistema experimental utilizado, conforme mostra a Figura 1, consta de uma unidade em escala piloto, onde a separação ocorre em uma coluna *stripper* com 1,5 m de altura e 15 cm de diâmetro, contendo 8 pratos perfurados do tipo *dual flow* com medidores de temperatura instalados ao longo da coluna.



2.2 Procedimento Experimental

No procedimento experimental, a lama de PVC foi introduzida no topo da coluna e contactada em contracorrente com o vapor d'água alimentado pela base, seguindo-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

A lama de PVC (resina piloto) primeiramente foi produzida em um reator batelada por polimerização em suspensão e após ter sido atingido seu tempo de reação, foi transferida ao tanque de lama.

Antes de ser bombeada à coluna, duas amostras de lama foram coletadas. A primeira para a determinação da concentração inicial de MVC, ou seja, o valor de referência. Já a segunda, foi filtrada e seca em estufa para determinação da porosidade e densidade aparente da resina.

A porosidade da resina foi determinada através do método de absorção de plastificante a frio, já a densidade aparente (*Bulk density*, BD), foi determinada segundo a norma ASTM D-1895-A.

Após a determinação das faixas de vazões de lama e vapor, sob as quais a coluna operou de modo estável, foi elaborado um procedimento operacional conforme um planejamento fatorial 2^2 com ponto central.



Seguindo as combinações estabelecidas no planejamento fatorial, a lama de PVC, a temperatura ambiente, foi alimentada no topo da coluna em contracorrente com o vapor d'água, sendo as temperaturas dos estágios monitoradas através dos quatro termopares instalados ao longo do comprimento da coluna. Medidas da concentração de MVC residual na corrente de saída da lama de PVC, para cada condição operacional investigada, foram realizadas através de cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo HP (Hewlett Packard) série 5890, equipado com detector de ionização de chama e H₂ como gás de arraste.

3 Resultados e discussões

Como resultado da investigação das faixas de vazões de vapor e lama sob as quais a coluna *stripper* operava satisfatoriamente, ou seja, com ausência de inundação (*flooding*), gotejamento (*weeping*), etc., foram obtidos os valores limites, máximos e mínimos, para as respectivas vazões de lama e vapor. Em seguida, com base em um planejamento experimental 2², foram realizados os seguintes ensaios, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições experimentais

Ensaios	Vazão de lama (kg.h ⁻¹)	Vazão de vapor(kg.h ⁻¹)
1	145,9 (-1)*	80,8 (+1)
2	145,9 (-1)	70,0 (-1)
3	293,2 (+1)	70,0 (-1)
4	293,2 (+1)	80,8 (+1)
5	219,6 (0)	75,6 (0)

* +1, -1, 0 são codificações para a análise estatística.

Quanto às caracterizações da resina, ou seja, o pó resultante da filtração e secagem da lama de PVC, aqui denominada de resina R, os seguintes resultados foram obtidos para a densidade aparente e porosidade (Tabela 2).

Tabela 2 – Propriedades da resina R

Propiedades	Resina R
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,501
Porosidade (PCR)*	20,6

*PCR: partes de plastificante absorvido por 100 partes de resina de PVC

Em relação à densidade aparente ou de *bulk*, pode-se afirmar, conforme Pereira (2005), que a mesma consiste na relação da massa por unidade de volume da resina, no estado não



compactado Esta propriedade está diretamente relacionada com a porosidade, uma vez que quanto menor a densidade de *bulk* maior a porosidade.

A porosidade das resinas de PVC é um forte indicador da facilidade de remoção do MVC contido nas partículas, como também da capacidade de absorção de plastificantes. Estes aspectos são importantes nas aplicações de extrusão a sopro visto que, produtos como garrafas e recipientes de modo geral, necessitam de uma boa transparência, baixo nível de pontos duros e de baixo nível de MVC residual, já que estas embalagens normalmente são utilizadas no acondicionamento de produtos alimentícios, óleos e cremes vegetais, água mineral, etc.

Com relação às caracterizações da resina, pode-se observar que a densidade aparente está entre os valores das resinas produzidas comercialmente, que se apresentam na faixa de 0,45 a 0,6 g.cm⁻³. Além disso, ao serem comparados os valores de densidade e porosidade obtidos, com os dados de Serratore *et al.*(1977), pode-se afirmar que a resina em estudo possui uma alta porosidade e baixa densidade.

Quanto aos resultados obtidos de concentração de MVC na base da coluna, estes estão apresentados na Tabela 3, mostrada a seguir.

Tabela 3 – Matriz de Planejamento

Ensaio	x ₁	x ₂	MVCr (ppm)*
1	-1	+1	7192,33
2	-1	-1	3813,91
3	+1	-1	9118,37
4	+1	+1	14076,68
5.1	0	0	12198,04
5.2	0	0	12581,58
5.3	0	0	12230,10

*MVCr = MVC residual, ppm = µg MVC/g PVC

O valor de referência da variável dependente, definida antes do experimento, foi 19338,14 ppm de MVC, sendo este valor obtido em base de resina seca. Pode-se observar na Tabela 3 uma redução de 80,3% no teor de MVC residual no ensaio 2.

Para se ter uma visão mais abrangente a respeito do comportamento do sistema quanto a redução do MVC, foram estudados também os efeitos das variáveis independentes sobre o MVC residual segundo método estatístico. Estes efeitos são apresentados na Tabela 4, onde t_{cal} corresponde à razão entre o efeito e o desvio padrão.

Tabela 4 – Tabela dos efeitos das variáveis independentes sobre o MVC residual

Média global:		10139,90 ± 80,44	
Fatores	Efeitos	t _{cal}	p-valor
(x ₁) Vazão de lama(kg.h ⁻¹)	6096,56 ± 212,79	28,65	0,001216
(x ₂) Vazão de vapor (kg.h ⁻¹)	4280,0 ±212,73	20,12	0,002461
Interação x ₁ -x ₂	790,02 ± 212,79	3,71	0,065499



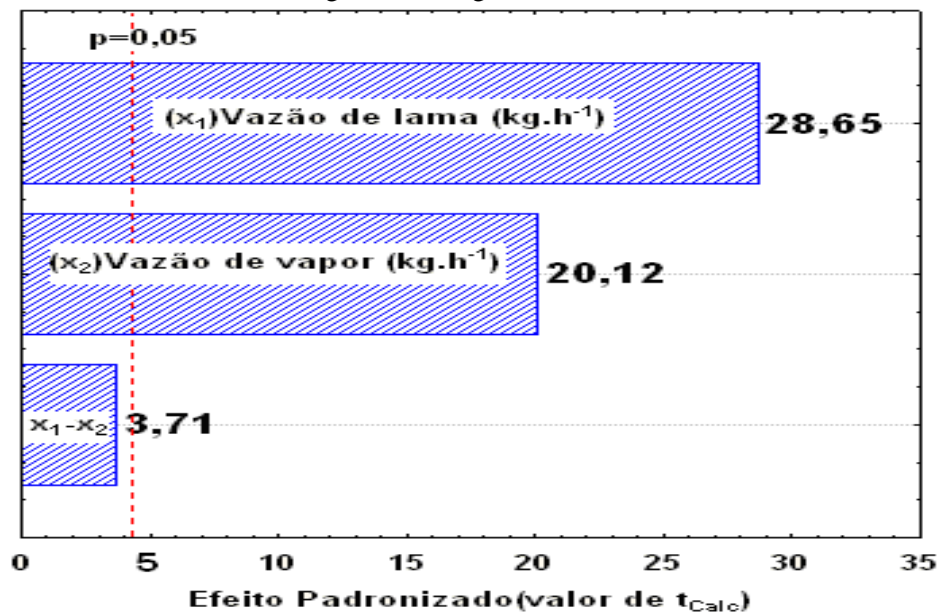
Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que ao variar-se a vazão de lama de um nível inferior (-1) a um nível superior (+1), ocorre um aumento da concentração de MVC residual de 6096,56 ppm. Já com relação à vazão de vapor, ao variar-se esta vazão de um nível inferior a um superior, a concentração de MVC residual aumenta em 4280,02 ppm. Portanto, para obter-se uma menor concentração de MVC na corrente de saída da coluna *stripper*, deve-se operá-la com as menores vazões de lama e vapor.

De acordo com os dados obtidos, verifica-se que todos os valores dos efeitos principais, apresentados na Tabela 4, são significativos, com 95% de confiança ($p\text{-valor} < 0,05$), sendo que a interação entre as variáveis vazão de lama e vazão de vapor apresentaram pouca significância.

A não significância estatística da interação entre as duas vazões, de lama e vapor, de certa forma, quebra um paradigma existente no meio industrial. Já que, até então, apenas as razões entre as vazões eram investigadas, e não o efeito das vazões individualmente.

Os dados apresentados na Tabela 4 podem ser descritos também através do diagrama de Pareto, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Diagrama de Pareto



Os valores absolutos de t_{cal} , também denominados efeitos padronizados, fornecem as alturas das barras. O valor de t tabelado, $t_{tab} = t_{(2;2,5\%)} = 4,30$, completa o diagrama fornecendo o valor a partir do qual os efeitos são significativos.

4 Conclusões

A aplicação do planejamento experimental ao trabalho possibilitou uma economia de tempo e de análises laboratoriais. Além disso, facilitou a quantificação dos efeitos das vazões de lama e vapor sobre a remoção do MVC da lama de PVC.

O presente estudo explorou a influência das variáveis independentes na remoção do MVC da lama de PVC. Os resultados mostram que os efeitos das vazões de lama e vapor são



estatisticamente significativos com relação à remoção do MVC, já com relação ao efeito de interação, este não é significativo, a um nível de confiança de 95%.

Os valores de MVC residual revelam que menores vazões de lama e de vapor, proporcionam uma maior redução da concentração de MVC na corrente de saída da lama. Isto pode ser explicado pelo aumento do tempo de residência da lama nas seções da coluna, e consequentemente, proporcionando um maior contato entre as fases.

Vale ressaltar a importância do presente trabalho quanto ao aspecto ambiental, uma vez que, através do controle operacional da planta piloto, foi possível diminuir as concentrações de MVC, considerado um agente poluidor para o meio ambiente e, assim, de risco para a saúde humana em geral.

Finalmente, fica como sugestões a continuação do estudo e ampliação para escala industrial, e a instalação de um sistema de pré-aquecimento da lama, a fim de evitar uma queda de temperatura no topo da coluna e consequentemente, melhorar o desempenho do equipamento.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESB/BA pelo suporte financeiro e à BRASKEM S/A pela parceria.

Referências

CAMPOS, R. D. D., SEO, E. S.M. **Principais aspectos da ecotoxicologia do cloreto de vinila.** *InterfacEHS: Revista de Gestão Integrada em Saúde do trabalho e Meio Ambiente*, vol. 4, nº2, pp. 1-16, 2009.

HUGHES, W., PLAINFIELD, N. J. **Process for the removal of vinyl chloride from aqueous dispersions of vinyl chloride resins.** *United States Patent*, nº 4228273, 1980.

HWANG, Y.L., *et al.* **Steam Stripping for Removal of Organic Pollutants from Water. 2. Vapor-Liquid Equilibrium Data.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 1759-1767, 1992.

NOËL, S., GOLSTEIN, J., COPPENS, G., DAVOINE, J-C. **Process for removing residual vinyl chloride from vinyl chloride polymers in aqueous dispersion.** *United States Patent*, nº 4197399, 1980.

OKADA, H., ITAGAKI, H., KANO, T., MASUKO, S. **Monomeric Vinyl Chloride stripping tower.** *United States Patent*, nº 4526656, 1985.

PEEV, G., TRIFONOVA, M., PEEVA, L. **Kinetics of vinylchloride removal from polyvinylchloride by thermal treatment in a flow of inert gas.** *J. of Applied Polymer Science*, vol. 37, pp. 999-1008, 1989.

PEREIRA, M. B. **Dimensionamento, modelagem e simulação de uma coluna de stripping experimental para a remoção de monômero do PVC.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFBA/Escola Politécnica – Salvador, 2005.

SERRATORE, J., KING, L. F., SUTHERLAND, T. H., WALLACE, J. R. **Preparation of high bulk density/low porosity PVC resins.** *United States Patent*, nº 4058495, 1977.