



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

FÁBIO NEVES DOS SANTOS

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MONÔMERO CLORETO DE
VINILA (MVC): DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
IDENTIFICAÇÃO POR TD-GC-MS E ANÁLISE POR PCA
APLICADA A AMOSTRAS DE DIFERENTES PONTOS DE UM
PROCESSO INDUSTRIAL**

Salvador

2013

FÁBIO NEVES DOS SANTOS

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MONÔMERO CLORETO DE
VINILA (MVC): DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
IDENTIFICAÇÃO POR TD-GC-MS E ANÁLISE POR PCA
APLICADA A AMOSTRAS DE DIFERENTES PONTOS DE UM
PROCESSO INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira.

Salvador

2013

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Santos, Fábio Neves dos.

Contaminantes orgânicos em monômero cloreto de vinila (MVC): desenvolvimento de método para identificação por TD-GC-MS e análise por PCA aplicada a amostras de diferentes pontos de um processo industrial. - 2013.

100 f.:il.

Inclui anexo.

Orientador: Profº. Drº. Pedro Afonso de Paula Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Cloreto de vinila. 2. Polimerização. 3. Contaminantes orgânicos. 4. Polímeros.

I. Pereira, Pedro Afonso de Paula. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química.

III. Título.

CDD - 668.4236

CDU - 543.631:678

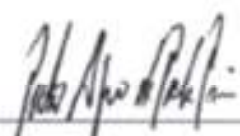
TERMO DE APROVAÇÃO

FÁBIO NEVES DOS SANTOS

Contaminantes Orgânicos em Monômero Cloreto de Vinila (MVC): Desenvolvimento de Método para Identificação por TD-GC-MS e Análise por PCA Aplicada a Amostras de Diferentes Pontos de Um Processo Industrial

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira – Orientador



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

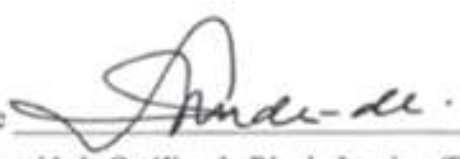
Profa. Dra. Rosana Lopes Fialho



Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade



Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 25 de fevereiro de 2013.

Aos meus queridos pais, à minha avó Antônia (in memoriam), à minha querida tia Teresa e à minha querida namorada Luciana Melo, por acreditarem na realização dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, saúde, força, determinação, perseverança, a capacidade de sonhar, e a oportunidade de realizar os sonhos.

Aos meus pais, pelo exemplo, a educação, o carinho, a dedicação, o incentivo e a confiança em todos os momentos da minha vida.

À Luciana Melo, minha namorada, pelo amor, carinho, atenção, companheirismo, motivação e a confiança na realização dos meus sonhos.

À Tia Teresa e família pelo carinho, apoio, incentivo e motivação.

À professora Márcia Veloso por acreditar na minha capacidade de desenvolvimento e me ter indicado para fazer iniciação científica com o professor Pedro Afonso no LPQ.

Ao Prof. Pedro Afonso, pela orientação permanente, os ensinamentos, a confiança, a autonomia na realização das atividades de pesquisa, e por acreditar na minha capacidade proporcionando oportunidades de desenvolvimento e crescimento.

À Adalberto Menezes Filho, pela amizade, a confiança, os ensinamentos e a orientação durante a realização do seu trabalho de doutorado.

Ao Prof. Jailson Bittencourt de Andrade, pelos ensinamentos, exemplo de professor e pesquisador.

Aos professores do LPQ, Luciana, Claudia, Luis Carvalho e aos colegas Eliane, Paulo Mesquita, Frederico Rodrigues, Luciane, Rogério, Luciano, Samantha, Rafael Yoshimura, Kaio, Elaine, Cristiane, Rodrigo, Paula Lopes, Djalma, Juliana, Jeancarlo, Aldenor, Maria Antonieta, Mateus pelas discussões científicas, solidariedade e convivência harmoniosa.

Aos professores Jailson Bittencourt de Andrade e Rosana Lopes Fialho por fazerem parte da banca examinadora, o incentivo e exemplo de profissionais.

Ao professor Wilson Araújo Lopes por fazer parte da banca como suplente, o exemplo como professor e pesquisador.

Aos professores do instituto de química pelos ensinamentos e contribuição no meu crescimento e desenvolvimento.

À coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Química, professora Maria do Carmo e aos funcionários Charlize e Michel pela atenção e apoio.

À Braskem pelo financiamento da pesquisa e da bolsa de mestrado.

À Lucas Nao Horiuchi e Rita Marinho por ter viabilizado a realização deste projeto de pesquisa na unidade da Braskem produtora de MVC/PVC.

Aos engenheiros da unidade de MVC José Milton e Zaelma pela atenção, apoio e discussão dos resultados do projeto.

À equipe de técnicos da planta piloto de tecnologia do PVC, Elder, Iara e Tatiana por todo o apoio na realização das atividades do projeto.

À equipe de técnicos do laboratório de controle de qualidade da U-PVC, Albani Batista, Fernanda dos Anjos, Nanci Reis, Luis Jorge, Carina Castro, Silvia, João Batista, Adilene, pela atenção, o apoio nas atividades do projeto.

À equipe de operadores das unidades produtoras de MVC e PVC da Braskem vinílicos, Camaçari-BA.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa durante parte do mestrado.

À FINEP pelo financiamento do projeto.

“Seja um intelectual rebelde, mas um trabalhador disciplinado!”

Fernando Galembeck

RESUMO

O monômero cloreto de vinila (MVC) é a principal matéria-prima utilizada na produção do Policloreto de vinila (PVC). Sendo assim, o controle da pureza do MVC é fundamental para o controle da reação de polimerização, bem como para as propriedades do PVC, visto que alguns contaminantes orgânicos reagem como co-monômeros. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias para identificação das substâncias presentes como contaminantes do MVC. Neste trabalho, foram desenvolvidos métodos de identificação dos contaminantes, baseados na sua pré-concentração por adsorção em Tenax-TA e Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, seguidos de dessorção térmica e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (TD-GC-MS). A otimização desses métodos foi realizada utilizando-se planejamento fatorial de experimentos completo e fracionário. Os métodos otimizados foram utilizados na identificação dos contaminantes do MVC nas etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação do monômero, correspondendo a quatro pontos distintos de coleta das amostras. Foram identificadas ao todo dezenove substâncias dentre as quais hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, organoclorados, alcoóis, fenóis e fenonas. Destas, doze estavam presentes no MVC virgem, treze no MVC da esfera de armazenamento, doze no MVC da entrada dos reatores de polimerização e dezesseis no MVC recuperado. Os contaminantes presentes com as maiores concentrações relativas nos diferentes pontos foram estireno, aromático C6, tolueno, naftaleno, 1-octanol e 1,3-butadieno. Destes, estireno e 1,3-butadieno tem sido relatados na literatura como sendo fortes inibidores de polimerização para o MVC. Através da análise de componentes principais foi possível comprovar que há diferenças nas características do MVC, a depender do ponto do processo de onde ele é captado. Além disso, foi possível classificar as amostras de MVC, provenientes de diferentes pontos do processo, em três agrupamentos distintos, bem como identificar em cada agrupamento os principais contaminantes responsáveis pelas diferenciações. Considerando que o controle da pureza do monômero é fundamental para a qualidade do PVC, estes resultados demonstram a importância de realizar experimentos em escala de laboratório com o MVC proveniente de cada ponto, a fim de verificar a influência dos seus contaminantes característicos sobre as propriedades do PVC produzido. Com essas informações será possível buscar estratégias para a eliminação ou redução dos principais contaminantes responsáveis pelas alterações nas propriedades do produto final.

Palavras-chave: PVC, MVC, TD-GC-MS, contaminantes, planejamento fatorial, PCA.

ABSTRACT

The Vinyl Chloride Monomer (MVC) is the main raw material used in the production of Poly (Vinyl Chloride) (PVC). Thus, the control of MVC purity is essential to control polymerization reaction, as well as the properties of PVC, since some organic contaminants react as co-monomers. Therefore, it is necessary to develop methodologies for the identification of substances as contaminants MVC. In this work, we developed methods for identifying contaminants, based on pre-concentration by adsorption on Tenax-TA and Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, followed by thermal desorption and analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (TD-GC-MS). The optimization of these methods was performed using full factorial design of experiments and fractional. The optimized methods were used in the identification of contaminants in the MVC stages of acquisition, storage and retrieval of the monomer, corresponding to four distinct points of sample collection. We identified a total of nineteen substances among which aliphatic and aromatic hydrocarbons, organochlorine, alcohols, phenols and fenonas. Of these, twelve were present in virgin MVC, MVC thirteen in the storage sphere, twelve in MVC input of polymerization reactors and sixteen in MVC recovered. Contaminants with higher relative concentrations in different points were styrene, benzene, toluene, naphthalene, 1-octanol and 1,3-butadiene. Of these, 1,3-butadiene and styrene have been reported in the literature as strong polymerization inhibitors for MVC. Through Principal Component Analysis was possible to prove that there are differences in the characteristics of the MVC, depending on the point in the process where it is captured. Moreover, it was possible to classify the samples MVC from different points of the process in three distinct clusters and identify each cluster major contaminants responsible for differentiation. Whereas the control of the purity of the monomer is critical to the quality of the PVC, these results demonstrate the importance of conducting experiments on a laboratory scale with the MVC from each point, in order to check the influence of its contaminants on the characteristic properties of PVC produced. With this information you can find strategies for elimination or reduction of major pollutants responsible for changes in the properties of the final product.

Keywords: PVC, MVC, TD-GC-MS, contaminants, factorial design, PCA

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Segmentação do mercado brasileiro de resinas de PVC por aplicação em 2009.....	21
Figura 2. Fluxograma do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila (cloração direta + oxicloração).....	24
Figura 3. Representação em macro e microescala da polimerização do MVC no reator.....	25
Figura 4. Diagrama de fases da composição da mistura MVC/PVC.....	25
Figura 5. Processo industrial simplificado de produção do PVC pela polimerização em suspensão.....	26
Figura 6. Estruturas e energias de dissociação de ligações de cloro na posição alílica e cloro ligado a carbono terciário na molécula do PVC.....	27
Figura 7. Ilustração do processo de adsorção de moléculas em fase gasosa sobre adsorventes porosos.....	31
Figura 8. Estrutura química do poli(óxido de 2,6-difenilfenileno) - Tenax-TA...	34
Figura 9. Esquema da 1ª e 2ª dessorção térmica em autosampler TDA.....	35
Figura 10. Representação das componentes principais, PC1 e PC2, em relação aos eixos X1 e X2.....	38
Figura 11. Autosampler Dynatherm (TDA) com interface para cromatógrafo gasoso (431-GC) acoplado com espectrômetro de massas (200-MS IT).....	40
Figura 12. Ilustração do sistema de pré-concentração dos contaminantes orgânicos do MVC.....	41
Figura 13. Gráfico de pareto dos fatores vazão, volume e interação vazão/volume do Tenax-TA.....	46
Figura 14. Gráfico de médias marginais dos fatores vazão e volume para o Tenax-TA.....	47
Figura 15. Superfície de resposta para área total dos compostos adsorvidos no Tenax-TA em função da vazão e do volume de amostra.....	47
Figura 16. Gráfico de pareto dos fatores vazão, volume e interação	

vazão/volume do Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.....	49
Figura 17. Gráfico de médias marginais dos fatores vazão e volume para o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.....	50
Figura 18. Superfície de resposta para área total dos compostos adsorvidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII em função da vazão e do volume de MVC.....	51
Figura 19. Gráfico de pareto dos efeitos dos fatores avaliados na dessorção térmica do Tenax-TA, a partir do planejamento $2^{(6-2)}$	56
Figura 20. Gráfico de pareto dos efeitos dos fatores para a dessorção térmica do Tenax-TA, a partir do planejamento $2^{(5-2)}$	58
Figura 21. Gráfico de médias marginais da interação entre o tempo da 1ª dessorção e a vazão para a dessorção térmica do Tenax-TA.....	59
Figura 22. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA, sem a otimização dos parâmetros de dessorção térmica.....	60
Figura 23. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA, com os parâmetros de dessorção térmica otimizados.....	60
Figura 24. Gráfico de pareto dos efeitos dos fatores na dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS, a partir do planejamento $2^{(6-2)}$	63
Figura 25. Gráfico de pareto dos efeitos dos fatores na dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS, a partir do planejamento $2^{(5-2)}$	65
Figura 26. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, antes da otimização dos parâmetros de dessorção térmica.....	67
Figura 27. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, depois da otimização dos parâmetros de dessorção térmica.....	67
Figura 28. Ilustração simplificada das etapas do processo de obtenção,	

armazenamento e recuperação do monômero cloreto de vinila.....	68
Figura 29. Cromatograma GC-MS característico do MVC virgem.....	69
Figura 30. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC virgem.....	70
Figura 31. Cromatograma GC-MS característico do MVC do tanque de armazenamento.....	71
Figura 32. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC do tanque de armazenamento.....	72
Figura 33. Estrutura molecular do antipolimerizante irganox 245 [trietilenoglicol bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionato].....	72
Figura 34. Cromatograma GC-MS característico do MVC na entrada do reator de polimerização.....	73
Figura 35. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC na entrada do reator de polimerização.....	74
Figura 36. Cromatograma GC-MS característico do MVC recuperado.....	75
Figura 37. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC recuperado.....	76
Figura 38. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC em diferentes etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação do MVC.....	78
Figura 39. Gráfico da porcentagem de variação das componentes principais.	80
Figura 40. Gráfico de escores das amostras de MVC (PC1 x PC2).....	82
Figura 41. Gráfico dos loadings dos contaminantes do MVC (PC1 x PC2).....	83

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1. Nome, composição química, área superficial e temperatura máxima de aquecimento de alguns adsorventes disponíveis comercialmente.....	33
Tabela 2. Condições de dessorção térmica do Tenax-TA.....	42
Tabela 3. Condições de dessorção térmica do adsorvente misto Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.....	42
Tabela 4. Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo 2^2 para o Tenax-TA, com triplicata no ponto central.....	45
Tabela 5. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores e sua interação.....	45
Tabela 6. Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo 2^2 para o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, com triplicata no ponto central...	48
Tabela 7. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores e sua interação.....	49
Tabela 8. Efeito padronizado dos fatores na resposta analítica, para adsorção em Tenax-TA e Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.....	52
Tabela 9. Área superficial específica do Tenax-TA, Carboxen1000 e CarbosieveSIII.....	52
Tabela 10. Parâmetros de vazão, volume e temperatura para pré-concentração dos contaminantes do MVC nos adsorventes avaliados.....	53
Tabela 11. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para a dessorção térmica do Tenax-TA.....	54
Tabela 12. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para a dessorção térmica do Tenax-TA.....	54
Tabela 13. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados	

dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.....	55
Tabela 14. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do Tenax-TA.....	56
Tabela 15. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do Tenax-TA.....	57
Tabela 16. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.....	58
Tabela 17. Efeitos principais dos fatores na resposta para a dessorção térmica do Tenax-TA, a partir dos planejamentos fatoriais fracionários $2^{(6-2)}$ e $2^{(5-2)}$	59
Tabela 18. Parâmetros de dessorção térmica otimizados do Tenax-TA.....	59
Tabela 19. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para dessorção térmica do TA-CX-CS.....	61
Tabela 20. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para a dessorção térmica do TA-CX-CS.....	61
Tabela 21. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.....	62
Tabela 22. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do TA-CX-CS.....	63
Tabela 23. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do TA-CX-CS.....	64
Tabela 24. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.....	64
Tabela 25. Efeito dos fatores na resposta para a dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS, nos planejamentos fatoriais fracionários $2^{(6-2)}$ e $2^{(5-2)}$.	66
Tabela 26. Parâmetros de dessorção térmica otimizados do TA-CX-CS.....	66

Tabela 27. Contaminantes do MVC nas etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação.....	77
Tabela 28. Valores dos autovetores dos contaminantes do MVC nas componentes principais (PC1 e PC2).....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TDA	Análise por Dessorção Térmica (Thermal Desorption Analysis)
1,2-EDC	1,2-dicloroetano
GC	Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography)
MVC	Monocloreto de vinila
PVC	Policloreto de vinila (Polyvinylchloride)
EDC	Ethane dichloro (dicloroetano)
MS	Espectrometria de massas (Mass Spectrometry)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
t_R	Tempo de retenção
PCA	Análise de Componentes Principais (Principal Components Analysis)
TA	Tenax-TA
TA-CX-CS	Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII
COVs	Compostos orgânicos voláteis
COSVs	Compostos orgânicos semivoláteis
BTV	Volume de saturação do adsorvente (<i>Breakthrough</i>)

SUMÁRIO

	Pág
1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 IMPORTÂNCIA DO PVC.....	20
1.2 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO POLICLORETO DE VINILA (PVC).....	21
1.2.1 O processo de obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)	21
1.2.2 A polimerização do MVC para obtenção do PVC.....	24
1.2.3 Os contaminantes orgânicos do MVC e os efeitos nas propriedades do PVC.....	26
1.3 TÉCNICAS DE CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMIVOLÁTEIS.....	28
1.3.1 Pré-concentração por captura criogênica.....	29
1.3.2 Pré-concentração por absorção em soluções e cartuchos impregnados.....	30
1.3.3 Pré-concentração por adsorção em sólidos.....	30
1.4 PROPRIEDADES DOS ADSORVENTES.....	32
1.5 INTRODUÇÃO DE AMOSTRA NO GC POR DESSORÇÃO TÉRMICA.....	34
1.6 TÉCNICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	36
1.7 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS.....	36
1.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – ACP.....	37
2 OBJETIVOS.....	38
2.1 GERAL.....	38

2.2 ESPECÍFICOS.....	38
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 GASES.....	39
3.3 EQUIPAMENTOS.....	39
3.4 COLETA DAS AMOSTRAS DE MVC.....	40
3.5 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS.....	41
3.5.1 Concentração dos contaminantes do MVC.....	41
3.5.2 Dessorção térmica dos contaminantes do MVC.....	41
3.5.3 Análise dos contaminantes do MVC por GC-MS.....	42
3.6 SOFTWARES.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES DO MVC POR ADSORÇÃO.....	44
4.1.1 Concentração em Tenax-TA.....	44
4.1.2 Concentração em Tenax-TA/Carboxen1000/carbosieveSIII.....	48
4.1.3 Comparação do desempenho do Tenax-TA e do Tenax- TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (TA-CX-CS).....	51
4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DESSORÇÃO TÉRMICA DOS CONTAMINANTES DO MVC.....	53
4.2.1 Dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA.....	53
4.2.2 Dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (TA-CX-CS).....	61
4.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO TÉRMICA NA ANÁLISE DOS CONTAMINANTES DO MVC.....	68
4.3.1 Contaminantes do MVC virgem (recém-produzido).....	69
4.3.2 Contaminantes do MVC armazenado (tanque).....	71

4.3.3 Contaminantes do MVC na entrada dos reatores de polimerização.....	73
4.3.4 Contaminantes do MVC recuperado.....	74
4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO MONÔMERO CLORETO DE VINILA PROVENIENTE DE DIFERENTES PONTOS DO PROCESSO.....	79
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	84
4.6 REFERÊNCIAS.....	86
 ANEXOS.....	 88
Espectros de massas (EI-MS) de hidrocarbonetos clorados: 1,2-dicloroetano, triclorometano e 1,4-diclorobenzeno.....	89
Espectros de massas (EI-MS) de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos: propenilbenzeno, 1,3-butadieno e 2,4-hexadieno, aromático C6, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno, estireno e naftaleno.....	91
Espectros de massas (EI-MS) de alcoóis, aldeídos, fenóis e fenonas: 1-octanol, acetofenona, cloroacetofenona, fenol e benzaldeído.....	97

1. INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO PVC

O PVC do inglês Polyvinylchloride ou policloreto de vinila é uma resina termoplástica com grande versatilidade de aplicações, sendo empregada na fabricação de produtos utilizados nas áreas médica, alimentícia, construção civil, indústria automobilística, brinquedos, entre outras. Muitos produtos médico-hospitalares fabricados com PVC são usados em exames, cirurgias, no tratamento de doenças e na recuperação de pacientes. Como alguns exemplos, podem-se citar as bolsas de sangue, soro e glicose, os tubos endotraqueais, os cateteres cardiovasculares, as sondas de alimentação enteral e os tubos para transfusão e hemodiálise. Além disso, no setor da construção civil, o PVC é aplicado na fabricação de produtos destinados, principalmente, aos segmentos de habitação e saneamento básico, tais como os tubos e conexões para canalização de água potável e esgotos, os fios e cabos elétricos, além de portas, janelas, forros, calhas, pisos, revestimentos de piscinas, dentre outros. Na área de alimentos e bebidas, encontra-se o PVC nas garrafas de água mineral, copos plásticos, embalagens e filmes para a conservação dos alimentos [1].

O consumo brasileiro de resinas de PVC, por setor de atividade, apresenta-se concentrado no setor da construção civil. Considerando os dados mais recentes de 2009, o segmento de tubos e conexões representou 45% do consumo interno, enquanto que os perfis para construção civil 16%, os laminados e espalmados 13% e os fios e cabos elétricos 7%. É importante salientar que 90% do mercado de fios e cabos, além de 15% do mercado de laminados e espalmados foram destinados ao setor da construção civil, nesse ano. A divisão por segmento do mercado brasileiro de resinas de PVC é mostrada na **Figura 1** [1].

A demanda de resinas de PVC no Brasil deverá aumentar nos próximos anos devido à expansão do setor da construção civil que é responsável por cerca de 70% do consumo interno. Essa tendência é reforçada pela ampliação do crédito habitacional pela Caixa Econômica Federal, pela ampliação do Programa “Minha Casa, Minha Vida” do governo federal, além dos investimentos em obras

públicas, destacando-se as obras do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) e as obras de infraestrutura para a Copa do Mundo de 2014 como a construção de hotéis, aeroportos e estádios de futebol [2].

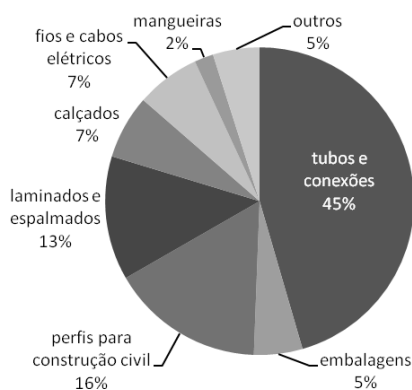


Figura 1. Segmentação do mercado brasileiro de resinas de PVC por aplicação em 2009. Fonte: Braskem e Solvay Indupa, fabricantes de resinas de PVC no Brasil.

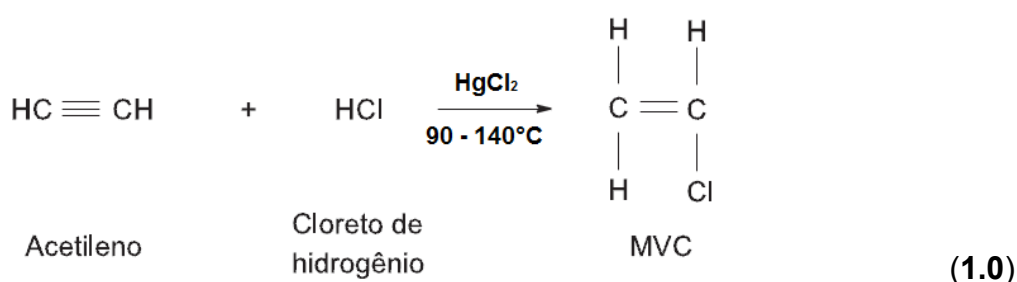
1.2 O PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DO PVC

As plantas industriais de produção do PVC, geralmente, integram duas unidades, sendo uma delas para a síntese do monômero cloreto de vinila e outra para a sua polimerização. Assim, dependendo da demanda de produção, o monômero recém-produzido pode ser imediatamente utilizado na obtenção do PVC ou pode ser armazenado em tanques ou esferas. Sendo estocado, o monômero precisa ser protegido da autopolimerização através da adição de antipolimerizantes. A seguir são descritos os processos de obtenção do monômero e da sua polimerização.

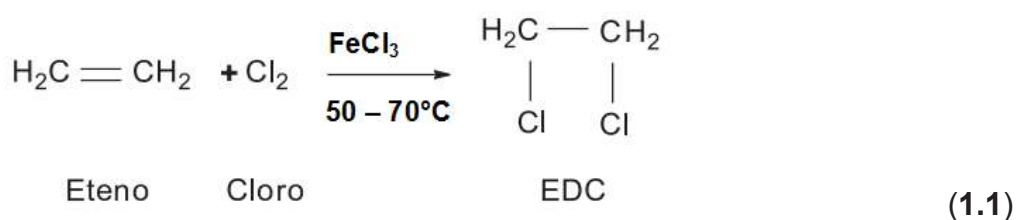
1.2.1 O processo de obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)

O vinyl chloride monomer (MVC) ou monômero cloreto de vinila é um gás à temperatura e pressão ambiente, pouco solúvel em água, com ponto de ebulição -13,4°C. Até meados da década de 1960, o MVC era produzido a partir da reação de acetileno com cloreto de hidrogênio anidro na presença do catalisador cloreto de mercúrio suportado em carbono ativo, empregando-se temperatura na faixa de 90 a 140°C, pressões de 1,5 a 1,6 atm, obtendo-se rendimento de 95 a 99%

(**Equação 1.0**). Esse processo era viável, principalmente, devido ao baixo custo do acetileno [3]. Entretanto, a partir de 1970, o custo do etileno passou a ser mais baixo comparado ao acetileno devido à sua utilização na produção de diversos monômeros e polímeros, tais como o etileno glicol, cloreto de vinilideno, estireno, tetrafluoroetileno e polietileno [4]. Além disso, houve a necessidade de retirada dos catalisadores à base de mercúrio devido aos riscos ambientais associados [5]. Sendo assim, o MVC passou a ser produzido, predominantemente, a partir do etileno.



Na rota a partir do etileno, o mesmo reage com o cloro para formar o intermediário 1,2-dicloroetano (EDC), reação conhecida como “cloração direta”. Na cloração direta do etileno é empregado catalisador à base de cloreto férrico com ambos os reagentes na fase líquida, temperatura na faixa de 50 a 70°C e pressão na faixa de 4 a 5 atm (**Equação 1.1**).



O intermediário 1,2-dicloroetano (EDC) também pode ser obtido através de uma segunda reação conhecida como oxicloração. Nessa reação, o etileno reage com o cloreto de hidrogênio anidro, ambos na fase gasosa, em temperatura na faixa de 250 a 350°C, na presença de oxigênio e catalisador de cloreto de cobre (**Equação 1.2**) [3].

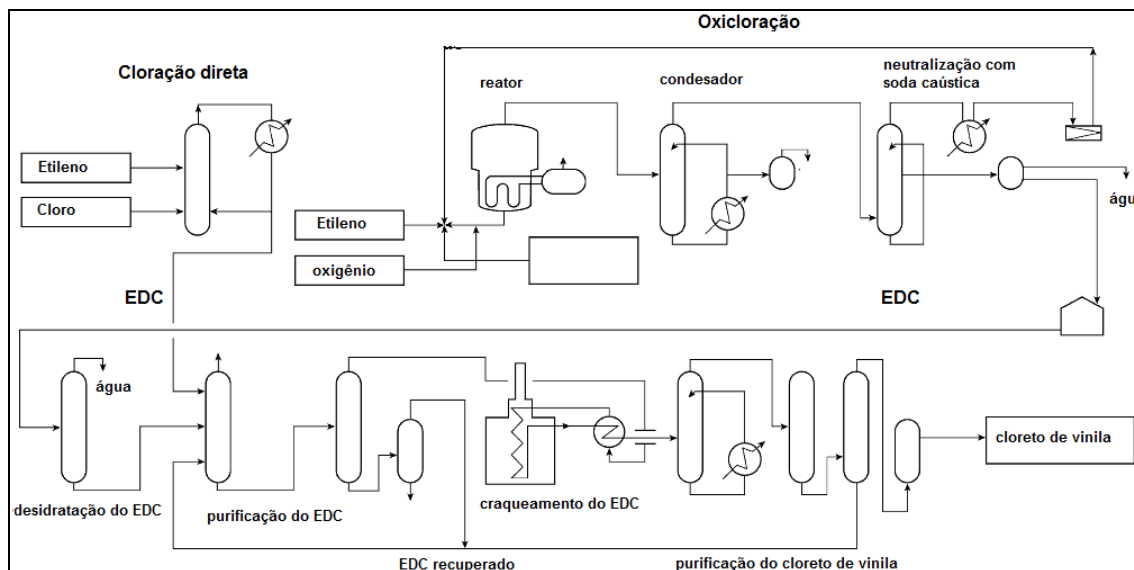


Figura 2. Fluxograma do processo balanceado (cloração direta + oxicloração) de obtenção do monômero cloreto de vinila. Fonte: Y. Saeki, T. Emura. *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 2055–2131.

1.2.2 A polimerização do MVC para obtenção do PVC

Os principais processos de obtenção do PVC são aqueles por meio de solução, emulsão, suspensão e polimerização em massa. Entretanto, o processo mais empregado industrialmente é a polimerização do MVC em suspensão, a qual representa cerca de 80% dos processos [6,7]. Nesse processo em batelada, o MVC que é pouco solúvel em água é disperso em microgotas (50-250 μm) no meio aquoso através de agitação, sendo as microgotas estabilizadas pelos dispersantes (**Figura 3**) [7,8]. Cada microgota funciona como um micro sistema de polimerização em massa, na qual o iniciador solúvel na fase orgânica sofre decomposição térmica produzindo seus radicais, que reagem com o monômero produzindo os radicais deste. A polimerização via radical ocorre em cada microgota para formar as macromoléculas do polímero [8]. Antes do início da reação, cada microgota é constituída por apenas uma fase, o MVC. Após o início da reação, duas fases passam a coexistir, sendo uma delas a fase rica no monômero (fase 1) e a outra rica no polímero (fase 2), visto que o PVC é insolúvel no MVC, como mostrado no diagrama de fases MVC/PVC (**Figura 4**) [9]. No decorrer da polimerização, o volume da fase 1 diminui devido à conversão do monômero no polímero, bem como devido à absorção do MVC pelas partículas do

PVC, enquanto que o volume da fase 2 aumenta. A reação continua até o desaparecimento da fase 1 e a formação de aglomerados de partículas do polímero [8,9].

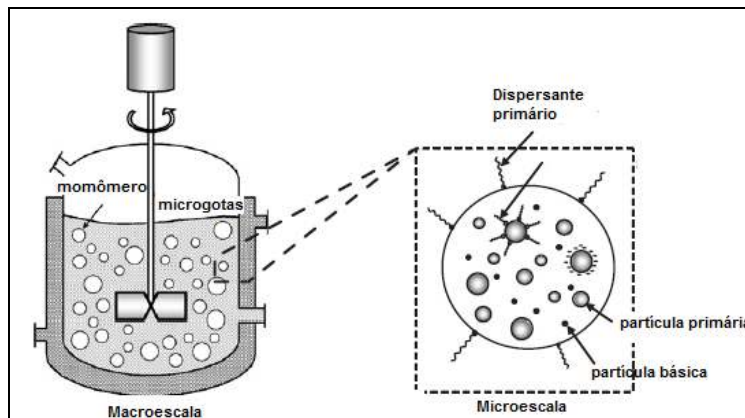


Figura 3. Representação em macro e microescala da polimerização do MVC no reator. Fonte: A.H. Alexopoulos, C. Kiparissides. *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 3970 – 3983 [8].

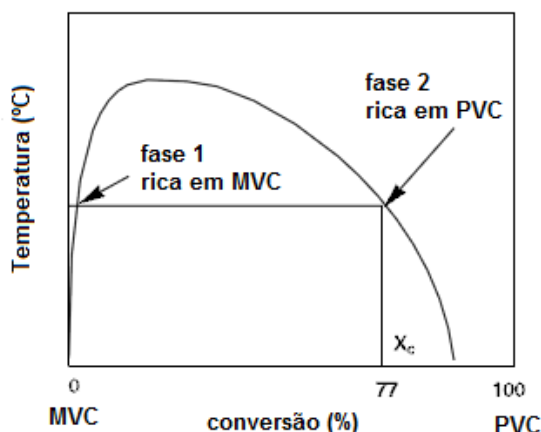


Figura 4. Diagrama de fases da composição da mistura MVC/PVC. Fonte: Abdel-Alim AH, Hamielec AE. *Journal Applied Polymer Science*, 16 (1973) 782 [10].

A resina obtida na forma de lama (micro-suspensão) de PVC passa por um pós-reator para a remoção de MVC não reagido, absorvido pelas partículas de PVC, depois é centrifugada para a remoção do excesso de água, e a resina úmida é seca em secadores de leito fluidizado. Por fim, a resina seca é peneirada e armazenada em silos. O processo simplificado da produção de PVC está representado na **Figura 5**.

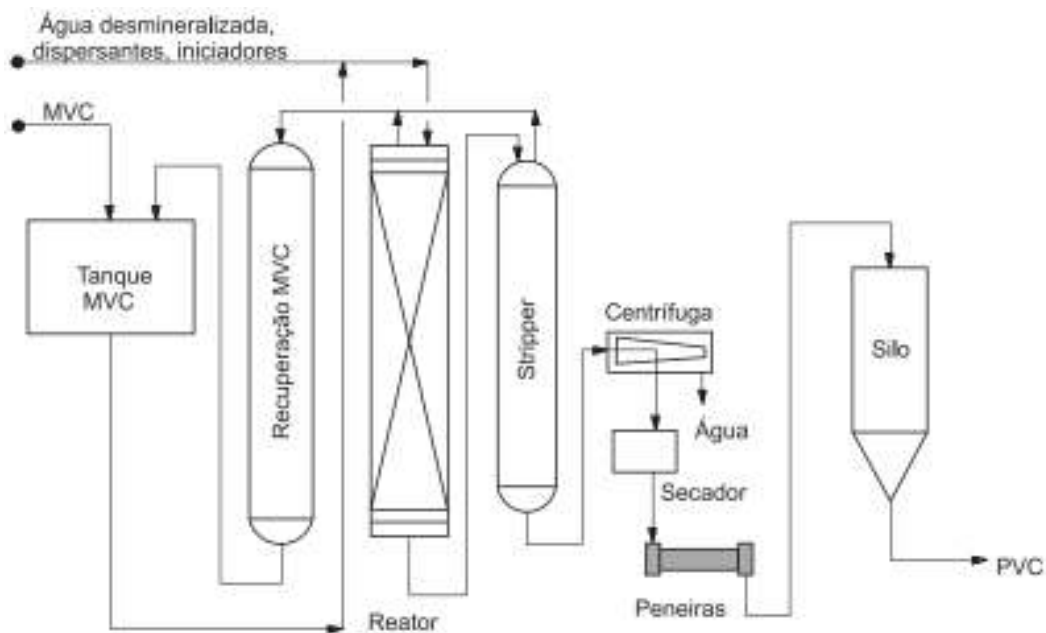


Figura 5. Processo industrial simplificado de produção do PVC pela polimerização em suspensão. Fonte: Braskem, Tecnologia do PVC, 2002 [3].

1.2.3 Os contaminantes orgânicos do MVC e os efeitos nas propriedades do PVC

As alterações observadas nas propriedades das resinas de PVC (descontrole na granulometria, mudança de cor, diminuição da estabilidade térmica, porosidade, densidade aparente e peso molecular médio), bem como na reação de polimerização (aumento do tempo de reação e diminuição da conversão do MVC em PVC) podem ser atribuídas aos contaminantes presentes no monômero, que podem ser de diferentes tipos, tanto substâncias orgânicas quanto espécies inorgânicas, tais como os íons metálicos. Os contaminantes orgânicos que são solúveis no monômero permanecem nessa fase, susceptíveis a processos, tais como reação com os radicais do iniciador e reação com o monômero ou com os radicais do monômero formando outras espécies. Sendo assim, na microgota, ocorrem muitas reações radiculares que introduzem grupos indesejáveis na macromolécula do polímero. Alguns desses grupos indesejáveis são átomos de cloro ligados a carbonos terciários, átomos de cloro na posição alílica, insaturações ou grupos oxigenados. Quando esses grupos estão presentes na macromolécula, a decomposição térmica do PVC é facilmente iniciada através deles. As energias de dissociação de ligação (Kcal/mol) de alguns

desses grupos indesejáveis são comparadas àquelas dos fragmentos do monômero, como mostrado na **Figura 6** [11].

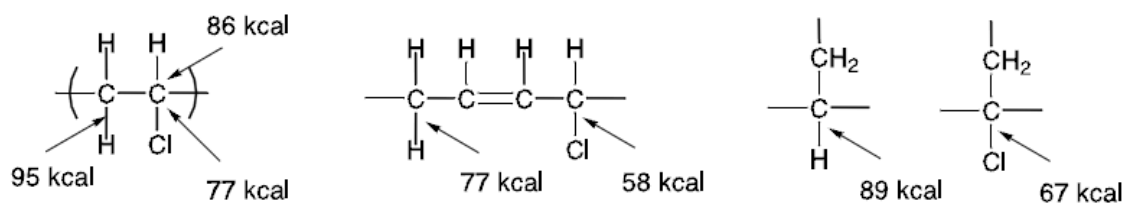


Figura 6. Estruturas e energias de dissociação de ligações de cloro na posição alílica e cloro ligado a carbono terciário na molécula do PVC. Fonte: K. Endo. *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 2021–2054.

Os contaminantes do monômero são provenientes do seu processo de obtenção através das matérias-primas utilizadas e das reações químicas envolvidas. O cloro, matéria-prima da cloração direta, é obtido pelo processo de eletrólise da salmoura, que a princípio não deve contribuir com contaminantes orgânicos [3]. O etileno, matéria-prima da cloração direta e da oxicloração, é obtido através de processos de craqueamento catalítico, nos quais ocorrem desidrogenação e quebra das moléculas dos hidrocarbonetos saturados do petróleo ou nafta [3]. Devido à natureza desse processo, o etileno pode conter impurezas, tais como os hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos. Sendo assim, derivados clorados desses hidrocarbonetos e do etileno são contaminantes relatados como subprodutos da cloração direta e da oxicloração. Nessa última reação, além do 1,2-dicloroetano (EDC) que é o produto principal, podem ser formados os subprodutos 1,1,2-tricloroetano, tricloroacetaldeído, *cis* e *trans* 1,2-dicloroeteno, clorometano, diclorometano, tri e tetraclorometano enquanto que o principal subproduto da cloração direta é o 1,1,2-tricloroetano [12]. Por outro lado, a pirólise do 1,2-dicloroetano (EDC) para formar o cloreto de vinila pode ter como subprodutos acetileno, 1,3-butadieno, 2,4-hexadieno, clorometano, cloroetano, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-cloropropeno-1, aromático C₆, acetaldeído, tricloroetileno, triclorometano e tetraclorometano. Esses contaminantes orgânicos podem estar presentes no monômero que vai ser usado para obtenção do polímero, sendo potenciais interferentes na polimerização, podendo causar aquelas alterações nas propriedades do PVC, mencionadas no

início deste subitem [13]. Alguns contaminantes orgânicos do MVC já têm sido relatados na literatura, sendo os seus efeitos conhecidos; outros necessitam de estudos para elucidação dos seus efeitos sobre a polimerização do MVC e as propriedades do PVC. Dentre os contaminantes conhecidos, o estireno, 1,3-butadieno, 2,4-hexadieno, hexeno e 2-cloro-1,3-butadieno são relatados na literatura, como sendo inibidores fortes de polimerização do MVC, enquanto acetileno, acetaldeído e 2-cloropropeno-1 são inibidores fracos. O 2-cloro-1,3-butadieno e o 2-cloropropeno-1 mostraram efeitos mais significativos na redução da estabilidade térmica do PVC e o acetaldeído atua como agente de transferência de cadeia, contribuindo para a diminuição do peso molecular médio do PVC [13,14]. Sendo assim, é fundamental o controle da pureza do MVC produzido, visando o controle da reação de polimerização e das propriedades das resinas produzidas. O controle da pureza do MVC passa, necessariamente, pela identificação da maioria das substâncias orgânicas presentes como contaminantes, em diferentes etapas do seu processo de obtenção. Para tanto, é fundamental o desenvolvimento de metodologias de amostragem e concentração dos contaminantes, visto que a maioria deles está presente em baixas concentrações no MVC. Para identificar a estrutura das moléculas dos contaminantes pode ser usada a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, que associa a alta capacidade de separação da primeira com o alto desempenho na detecção e identificação da segunda técnica.

1.3 TÉCNICAS DE CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMIVOLÁTEIS.

A necessidade de concentração dos compostos orgânicos voláteis (COVs) e semivoláteis (COSVs) presentes em amostras gasosas tornou-se um desafio, na medida em que essas substâncias se encontram em baixos níveis de concentração, por exemplo, no ar atmosférico de ambientes urbanos e industriais, bem como nos monômeros, eteno, propeno e cloreto de vinila [15]. Além disso, tem sido requeridos métodos para determinação de (COVs) e (COSVs) em concentrações cada vez menores [16]. Muitos procedimentos podem ser utilizados para concentrar compostos orgânicos de amostras gasosas. Mas, para

esse fim, é preciso considerar os seguintes aspectos na amostragem: a amostra coletada deve ser representativa do todo; o procedimento deve ser o mais simples quanto possível; o volume da amostra deve ser compatível com a sensibilidade da técnica de análise; o transporte e o armazenamento da amostra devem ser realizados em condições que mantenham a estabilidade química e a composição, até o momento da análise [15-17]. Dentre as técnicas de amostragem adequadas a este tipo de problema, destacam-se aquelas com pré-concentração, que podem ser realizadas pelos seguintes métodos: captura criogênica, absorção em soluções ou filtros impregnados e adsorção em sólidos [16].

1.3.1 Pré-concentração por captura criogênica

A captura criogênica se baseia na condensação dos compostos orgânicos voláteis através de fluídos refrigerantes, tais como o argônio líquido (-186°C) e a mistura líquida de nitrogênio e etanol (-117°C) [15,18,19]. Nessa técnica, a amostra é succionada para tubos de vidro, Teflon ou aço inoxidável, vazios ou empacotados com lã de vidro silanizada e pérolas de vidro. Sendo assim, ocorre a condensação e o congelamento da amostra dentro dos tubos criogênicos. Após o descongelamento por aquecimento a amostra é disponibilizada para análise [16]. São vantagens da captura criogênica: retenção de compostos muito voláteis; estabilidade da amostra nos tubos criogênicos por períodos maiores comparado com a retenção em adsorventes; elevado fator de pré-concentração. As principais desvantagens se referem às características dos fluídos refrigerantes: custo relativamente alto, dificuldades de transporte e conservação quando em trabalhos de campo; difícil manuseio, podendo causar queimaduras na pele por congelamento; tontura e asfixia, caso seja inalado. Outras desvantagens estão relacionadas com a presença de umidade na amostra, visto que a água pode congelar nos tubos causando entupimento e perda da eficiência de amostragem. Além disso, quando o tubo criogênico é aquecido a água, presente inicialmente na forma congelada, vaporiza podendo ser transferida para a coluna cromatográfica e prejudicar a separação dos compostos [15,16].

1.3.2 Pré-concentração por absorção em soluções e cartuchos impregnados

A pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por dissolução em um solvente ou solução é realizada passando-se os gases ou vapores através desse líquido, em frascos borbulhadores chamados também de “impinger” ou “bubbler” [15]. Esse procedimento relativamente simples possibilita a amostragem de grandes volumes de gases e como consequência é obtido alto fator de enriquecimento. Uma variação desse procedimento, utilizando-se reagentes específicos em solução para os compostos de interesse, melhora a eficiência da amostragem, considerando que ocorre reação química entre os compostos voláteis de interesse e o reagente em solução, formando derivados estáveis [15]. Como exemplo, pode-se citar a coleta de aldeídos e cetonas através da reação com 2,4-dinitrofenilhidrazina em solução ácida, formando as respectivas hidrazonas [20]. Os dois procedimentos apresentados acima têm como desvantagens a evaporação do solvente e dos compostos voláteis, bem como a necessidade da utilização de baixas vazões que provoquem poucas bolhas no sistema [16].

Essas desvantagens podem ser superadas utilizando-se filtros/cartuchos de sílica contendo fases estacionárias do tipo C8 ou C18 impregnadas com reagentes específicos para reagir com os compostos voláteis de interesse. Sendo assim, é possível passar através dos filtros/cartuchos grandes volumes de gases com altas vazões, sem problema de evaporação da solução.

1.3.3 Pré-concentração por adsorção em sólidos

A pré-concentração em adsorventes se baseia nas interações intermoleculares estabelecidas entre os compostos voláteis e o sólido adsorvente molecular. A força de adsorção depende da natureza do sólido (polar ou apolar) a qual vai determinar o tipo de interação estabelecida com os compostos voláteis, bem como depende do tamanho e da forma dos poros do adsorvente [16,21].

A adsorção é um fenômeno espontâneo. Assim, qualquer processo de adsorção envolve uma variação negativa da energia livre de Gibbs, $\Delta G < 0$, sendo

que a mesma está relacionada com a entalpia e entropia do processo pela Equação 1.5 [22].

$$\Delta G_{ad} = \Delta H_{ad} - T \Delta S_{ad} \quad (1.5)$$

No processo de adsorção sobre a superfície de um sólido poroso, as moléculas inicialmente dispersas na fase gasosa passam a se organizar na superfície do adsorvente (**Figura 7**). Nesse caso, a desorganização molecular da fase gasosa diminui com o tempo até ocorrer a saturação do adsorvente. Como consequência, a variação de entropia do sistema passa a ser negativa, ou seja, $\Delta S_{ad} < 0$. Assim, o termo $-Tx(\Delta S_{ad})$ passa a ser positivo. Considerando-se que o processo é espontâneo, $\Delta G_{ad} < 0$, a variação de entalpia envolvida na adsorção deve ser negativa a fim de compensar o termo $-Tx(\Delta S_{ad})$, ou seja, $\Delta H_{ad} < 0$. Logo, o processo de adsorção é exotérmico. Dessa forma, o calor de adsorção de uma molécula em determinado sólido poroso é um parâmetro importante no desempenho do adsorvente. Por fim, o controle da temperatura do adsorvente pode ser usado para favorecer tanto a adsorção de moléculas (processo exotérmico) quanto a sua dessorção (processo endotérmico).

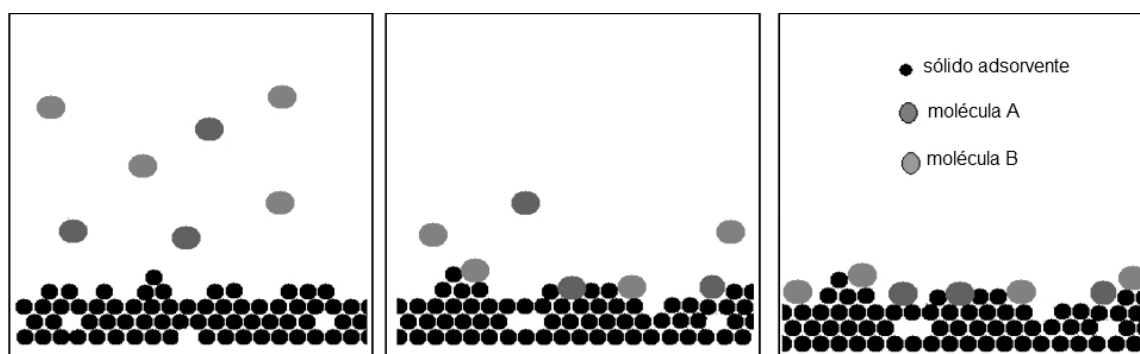


Figura 7. Ilustração do processo de adsorção de moléculas em fase gasosa sobre adsorventes porosos. Fonte: Mimura, A. M. S. Sales, J. R. C. Pinheiro, P.C. *Química Nova na Escola*. 2010, 32, 1, 53-56.

A capacidade de sorção pode ser estimada experimentalmente medindo-se o volume de saturação do adsorvente (*breakthrough*- BTV). O BTV é influenciado por diversas variáveis, dentre as quais: temperatura, pressão no leito adsorvente, teor de umidade da amostra, área superficial e porosidade do sólido, concentração e pressão de vapor dos compostos [16]. A retenção de compostos

voláteis em sólidos adsorventes apresenta muitas vantagens, tais como simplicidade do procedimento, baixo custo, seletividade através do uso de adsorventes específicos, possibilidade de utilização de maiores volumes de amostra e eliminação dos solventes [23].

Após a pré-concentração, a disponibilização dos compostos para análise cromatográfica pode ser feita por dessorção térmica ou extração com solventes. Os métodos tradicionais, em geral, utilizam a extração com solvente. Entretanto, esses procedimentos têm algumas limitações, tais como a interferência do pico do solvente na análise por cromatografia, a eficiência de recuperação variando com o volume do solvente, os limites de detecção relativamente altos (ppm) e a necessidade de evaporação de parte do solvente [23]. Por outro lado, a dessorção térmica possibilita a recuperação praticamente completa da amostra, limites de detecção relativamente baixos (ppb e ppt), eliminação de solvente e do efeito de diluição. Além disso, os sistemas de injeção de amostra por dessorção térmica são completamente compatíveis com o acoplamento à cromatografia gasosa [24].

1.4 PROPRIEDADES DOS ADSORVENTES

Os sólidos adsorventes que se encontram disponíveis comercialmente apresentam uma grande variedade de propriedades físico-químicas (estrutura química, área superficial, estabilidade térmica, estrutura dos poros), de modo que a escolha daquele mais apropriado para retenção de compostos orgânicos voláteis deve levar em consideração três propriedades básicas desses compostos: temperatura de ebulição, pressão de vapor e polaridade [25]. Dependendo dessas propriedades pode-se optar por um único tipo de sólido ou dois/três tipos de sólidos no mesmo tubo de amostragem. Sendo assim, deve-se avaliar o desempenho do adsorvente quanto à sua eficiência de adsorção, dessorção a temperaturas maiores do que a temperatura ambiente e a sua estabilidade térmica na temperatura de dessorção dos analitos [25].

Entre os adsorventes disponíveis comercialmente estão o carvão ativado, o carvão grafitizado, as peneiras moleculares e os polímeros porosos. Vários desses adsorventes e sua composição química, área superficial e temperatura máxima de aquecimento são mostrados na **Tabela 1**[26].

Tabela 1. Nome, composição química, área superficial específica e temperatura máxima de aquecimento de alguns adsorventes disponíveis comercialmente [26].

Adsorvente	Composição	Área (m ² g ⁻¹)	Temp.máx.(°C)
Tenax GC	Poli(óxido de 2,6-difenilfenileno)	19-30	450
Tenax TA	Poli(óxido de 2,6-difenilfenileno)	35	350
Tenax GR	Poli(óxido de 2,6-difenilfenileno)	-	350
Cromosorb 101	Estireno-divinilbenzeno	350	275
Cromosorb 102	Estireno-divinilbenzeno	350	250
Cromosorb 103	Poliestireno	350	275
Cromosorb 104	Acrilonitrila-divinilbenzeno	100-200	250
Cromosorb 106	Poliestireno	700-800	225
Porapak N	Polivinilpirrolidona	225-350	190
Porapak P	Estireno-divinilbenzeno	100-200	250
Porapak Q	Etilvinilbenzeno-divinilbenzeno	500-600	250
Porapak R	Polivinilpirrolidona	450-600	250
HayeSep A	Divinilbenzeno-etilenoglicol	526	165
HayeSep D	Divinilbenzeno	795	290
XAD-2	Estireno-divinilbenzeno	300	200
Carbosieve SIII	Carbono molecular	820	400
Carboxen 1000	Carbono molecular	1200	400

Entre os adsorventes mais utilizados para retenção de compostos voláteis encontra-se o Tenax-TA, o carboxen-1000 e o carbosieve-SIII. O Tenax-TA é um sólido polimérico poroso de baixa polaridade constituído por poli(óxido de 2,6-difenilfenileno) (**Figura 8**). Esse adsorvente é hidrofóbico, portanto possui baixa afinidade por água e, é estável termicamente até 350°C. Sua área superficial média é de 35 m² g⁻¹, o volume médio dos poros 2,4 cm³ g⁻¹ e o tamanho médio das partículas na faixa de 60/80 mesh [15,27]. É aplicado para pré-concentração de compostos orgânicos semivoláteis (>120°C) em uma faixa relativamente grande de pressão de vapor e massa molecular, sendo os compostos constituídos a partir de seis até trinta átomos de carbono. Tem baixa eficiência para compostos com até cinco átomos de carbono e pode sofrer decomposição em atmosferas altamente oxidantes [15, 27,28].

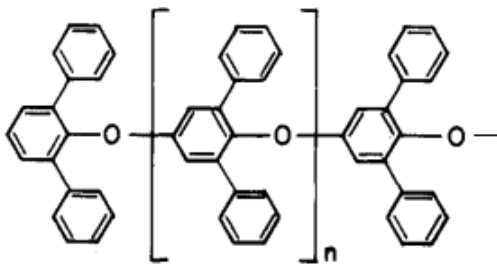


Figura 8. Estrutura química do poli(óxido de 2,6-difenilfenileno) - Tenax-TA.

O Carbosieve-SIII é um tipo de peneira molecular com estabilidade em temperaturas de até 400°C. Possui área superficial média de 820 m² g⁻¹ e tamanho médio de partículas na faixa de 60/80 mesh. É aplicado na pré-concentração de compostos orgânicos voláteis contendo até seis átomos de carbono [15,26].

O Carboxen-1000 é uma peneira molecular estável até 400°C, com área superficial média de 1200 m² g⁻¹ e partículas cujo tamanho médio se encontra na faixa de 60/80 mesh. Tem maior eficiência de adsorção de compostos orgânicos voláteis com até seis átomos de carbono e apresenta maior eficiência de dessorção comparado ao Carbosieve-SIII [15,26,29].

1.5 INTRODUÇÃO DE AMOSTRA NO GC POR DESSORÇÃO TÉRMICA

A dessorção térmica é uma técnica de introdução de amostra no sistema de cromatografia a gás, aplicável a compostos voláteis e semivoláteis que são previamente pré-concentrados em um leito adsorvente, devido ao baixo nível de concentração no qual eles se encontram nas matrizes. Essa técnica se baseia no aquecimento térmico do adsorvente para dessorção dos analitos retidos. Esse procedimento é precedido pela retenção dos analitos em adsorvente de grande volume, chamado tubo de amostragem (tube), que possibilita o seu enriquecimento. Entretanto, é necessário utilizar um adsorvente de volume reduzido, chamado de “focusing trap”, cuja função é evitar o alargamento das bandas dos compostos, antes da coluna cromatográfica, através da focalização das moléculas provenientes do “tube”. O procedimento de dessorção térmica nos

equipamentos automatizados compreende duas etapas (**Figura 9**). Na primeira etapa, os analitos retidos no tubo de amostragem são transportados para o “focusing trap”, que se encontra à temperatura ambiente, utilizando um gás inerte com altas vazões na faixa de 50 a 100 mL/min para arrastar os analitos retidos. Na segunda etapa, os analitos momentaneamente condensados e reabsorvidos, são volatilizados e transportados para a coluna cromatográfica em uma vazão de 1 mL/min, sob alta temperatura e pressão, possibilitando a injeção dos analitos na coluna cromatográfica em bandas estreitas [30,31]. Assim, os analitos são injetados de maneira focalizada na coluna cromatográfica segundo a ordem decrescente das suas pressões de vapor, o que contribui para diminuir a coeluição e aumentar a eficiência na separação dos picos, bem como a resolução cromatográfica.

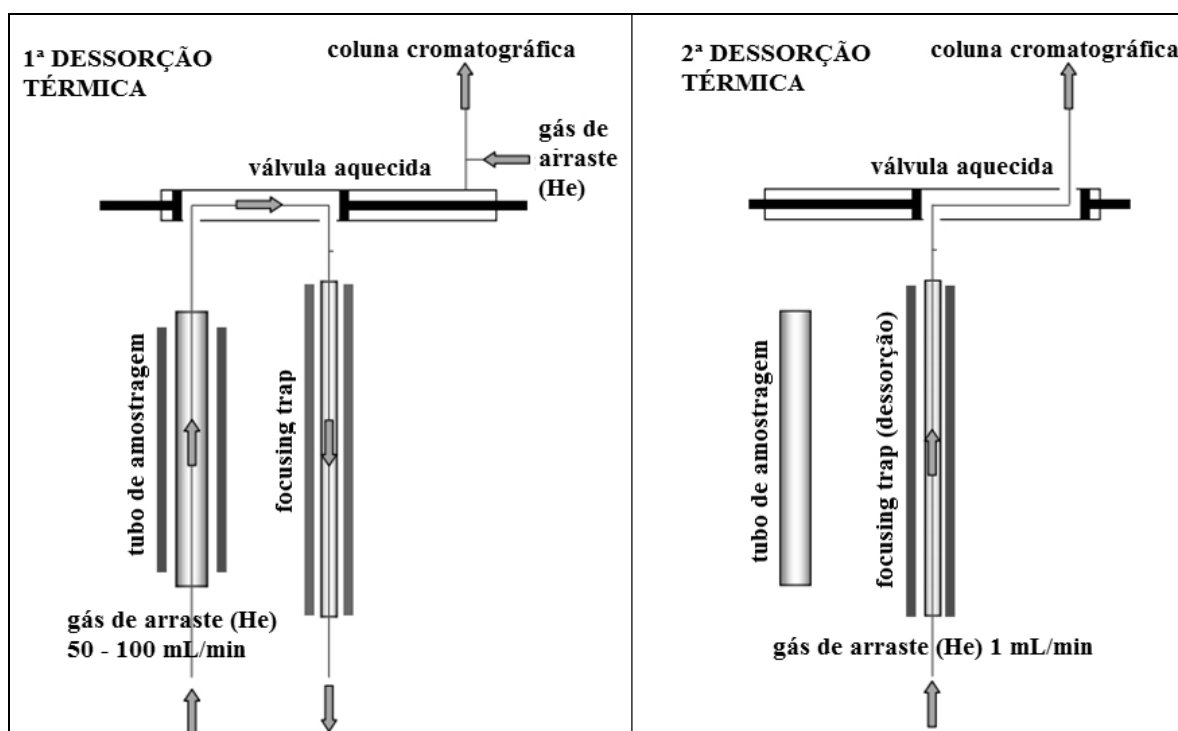


Figura 9. Esquema da 1ª e 2ª dessorção térmica em autosampler TDA [31].

1.6 TÉCNICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

A cromatografia gasosa é uma técnica à qual pode ser atribuída alta eficiência de separação e resolução de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis presentes em misturas complexas. Sendo assim, a cromatografia gasosa é uma excelente técnica de separação, que pode ser acoplada a uma variedade de detectores, tais como, o detector de ionização por chama (FID), detector de condutividade térmica (TCD), detector de captura de elétrons (ECD), detector de nitrogênio e fósforo (NPD), detector fotométrico de chama (FPD) e espectrômetro de massas (MS). Esses detectores, associados com a cromatografia gasosa, permitem a análise qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis. Entretanto, a elucidação estrutural dos compostos só é possível através da espectrometria de massas, que possui alta sensibilidade na detecção e especificidade no padrão de fragmentação das moléculas [32].

O acoplamento de várias técnicas é uma forma de melhorar a eficiência dos sistemas de análise. A utilização dos sistemas de dessorção térmica com interface para um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas origina um conjunto com alto desempenho, com as seguintes características em particular: alta capacidade de pré-concentração de substâncias orgânicas presentes em baixas concentrações; eliminação de interferências da matriz; alta eficiência na introdução da amostra na coluna cromatográfica, através da dessorção térmica; além da alta capacidade de separação da cromatografia gasosa e a alta sensibilidade de detecção e identificação da espectrometria de massas (análise qualitativa).

1.7 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

A otimização de parâmetros de métodos analíticos pode ser realizada através de procedimento univariado, no qual cada fator é avaliado separadamente, ou através de procedimento multivariado, no qual os fatores são estudados simultaneamente [33,34]. No procedimento univariado a sequência do estudo dos fatores é escolhida pelo pesquisador, com base no seu conhecimento sobre o sistema analítico. Isso pode limitar o desempenho do método,

principalmente se houver interação entre os fatores. Por outro lado, através da otimização multivariada há maior possibilidade de alcançar a eficiência do método, visto que são consideradas as influências dos fatores e das suas interações. Além disso, ele reduz a quantidade de experimentos necessários, sem redução das informações sobre o sistema analítico [34,35].

O planejamento fatorial multivariado é também uma estratégia utilizada para a triagem dos fatores mais relevantes para um sistema analítico. Para esse fim, são empregados o planejamento fatorial completo e o fracionário em dois níveis. No fatorial completo a quantidade de experimentos é igual a 2^K , sendo K o número de variáveis. Nesse procedimento, os efeitos de todos os fatores e das suas interações podem ser calculados. Entretanto, quando o número de variáveis que afetam um sistema químico é grande (>4) deve-se utilizar o fatorial fracionário para reduzir a quantidade de experimentos sem perder a informação dos efeitos de todos os fatores. Entretanto, alguns efeitos de interação dos fatores não podem ser calculados, a depender do tipo do planejamento fatorial fracionário utilizado. Após a triagem das variáveis mais relevantes pode-se aplicar as metodologias de superfície de respostas, tais como Composto Central (CCD), Box-Behnken e Doehlert para encontrar as condições críticas das variáveis do sistema químico [35].

1.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA

Análise de Componentes Principais do inglês *Principal Components Analysis* - PCA é uma técnica matemática da análise multivariada empregada para encontrar as componentes lineares de variáveis correlacionadas entre si. Consiste na transformação linear de “n” variáveis originais em outras “n” variáveis não correlacionadas por meio do cálculo dos autovalores e autovetores a partir de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de uma matriz de correlação [36]. O cálculo dos autovetores tem como objetivo encontrar as coordenadas e os planos que melhor se ajustem ao conjunto de dados no espaço n-dimensional (**Figura 10**). A transformação matemática para variáveis não correlacionadas possibilita identificar aquelas variáveis responsáveis pela maior variação possível no conjunto de dados, sendo elas conhecidas como componentes principais. As

componentes principais são computadas em ordem decrescente de variação, até que toda a variação do conjunto de dados tenha sido explicada [37].

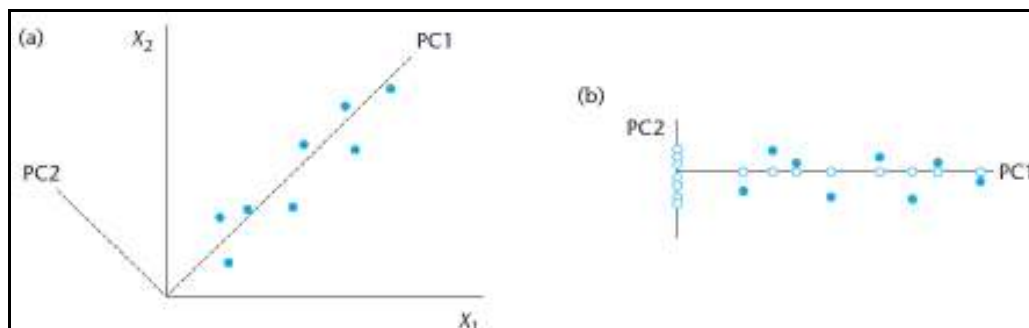


Figura 10. (a) Representação das componentes principais, PC1 e PC2, em relação aos eixos X_1 e X_2 . (b) • dados originais nas PC's ° projeção dos dados nas PC's [38].

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Identificar os principais contaminantes orgânicos presentes nas diversas etapas do processo industrial de obtenção, armazenamento e recuperação do monômero cloreto de vinila (MVC).

2.2 ESPECÍFICOS

Desenvolver e otimizar método de pré-concentração dos contaminantes do MVC em sólidos adsorventes.

Desenvolver e otimizar método de introdução de amostra no GC por dessorção térmica.

Aplicar planejamento fatorial de experimentos para otimizar os parâmetros dos métodos.

Determinar e comparar o perfil de abundância dos contaminantes identificados nas diferentes etapas do processo do MVC.

Discriminar as etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação do monômero a partir dos seus contaminantes principais.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

- Cilindro de aço inox com válvula Hoke PV (62y, 6000 PsiG), pressão de operação 12,0 Kgf/cm² e capacidade de 300 mL;
- Tubos de vidro contendo os seguintes sólidos adsorventes: i) 60:80 mesh Tenax-TA™; ii) 20:35 mesh Tenax-TA™/ 60:80 mesh Carboxen™ 1000/ 60:80 mesh Carbosieve™ SIII, ambos de dimensões 6 mm O.D. 4 mm I.D. 4-1/2" L;
- Tubos de focalização (Focusing Trap) contendo os seguintes sólidos adsorventes: i) 60:80 mesh Tenax-TA™; ii) 60:80 mesh Tenax-TA™/ 60:80 mesh Carboxen™ 1000 / 60:80 mesh Carbosieve™ SIII, ambos de dimensões 6 mm O.D. 0.9 mm I.D. 4-1/2" L;
- Sistema de amostragem contendo tubo de aço inox;
- Manômetro;
- Mangueiras de Teflon;
- Coluna capilar CP-PoraBond U, 25 m × 0,32 mm × 7 µm, fase estacionária divinilbenzeno/etilenoglicol/dimetilacrilato (Varian);
- Coluna capilar CP-PoraBond Q, 25 m × 0,25 mm × 3 µm, fase estacionária 100% divinilbenzeno (Varian);

3.2 GASES

- Hélio Ultra Puro (UP) 99,999% (5.0)
- Nitrogênio Ultra Puro (UP) 99,999% (5.0)

3.3 EQUIPAMENTOS

- Cromatógrafo a gás Varian 431-GC Gas Chromatograph;
- Espectrômetro de Massas Varian 200-MS IT Mass Spectrometer;
- Sistema de dessorção térmica Dynatherm (TDA) Thermal Desorption Autosampler CDS Analytical, Inc;

- Condicionador de sólidos adsorventes 9300 ACEM Automed Concentrating Environmental Monitor;



Figura 11. Autosampler Dynatherm (TDA) com interface para cromatógrafo gasoso (431-GC) acoplado com espectrômetro de massas (200-MS IT).

3.4 COLETA DAS AMOSTRAS DE MVC

A etapa de coleta das amostras de MVC e pré-concentração dos seus contaminantes foi realizada nas instalações de uma planta industrial, produtora de MVC e PVC, localizada no Pólo Industrial de Camaçari-BA, pois o MVC é tóxico, carcinogênico e inflamável. As amostras de MVC foram coletadas em cilindro de aço inox, após recirculação da corrente de MVC, nos seguintes pontos da planta: saída da torre de destilação de MVC virgem, esferas de armazenamento do MVC, entrada dos reatores de polimerização e torre de destilação de MVC recuperado. As amostras foram coletadas pelos operadores responsáveis pelas respectivas áreas industriais. Em seguida, as amostras foram transportadas até o laboratório de controle de qualidade da planta de PVC, onde ficavam em repouso por 10

minutos, na capela, para separação do MVC e da água, bem como possível decantação de resíduos não voláteis.

3.5 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

3.5.1 Concentração dos contaminantes do MVC

A pré-concentração por adsorção foi feita utilizando tubos de vidro preenchidos com Tenax-TA que é mais eficiente na retenção de compostos orgânicos semivoláteis (>120 °C) e apolares constituídos por seis a trinta átomos de carbono, bem como o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII que é mais eficiente na retenção de compostos orgânicos voláteis (<120 °C) e polares contendo até seis átomos de carbono. O MVC foi purgado através dos adsorventes com vazão de 20 mL/min até completar 1,5 L (**Figura 12**).

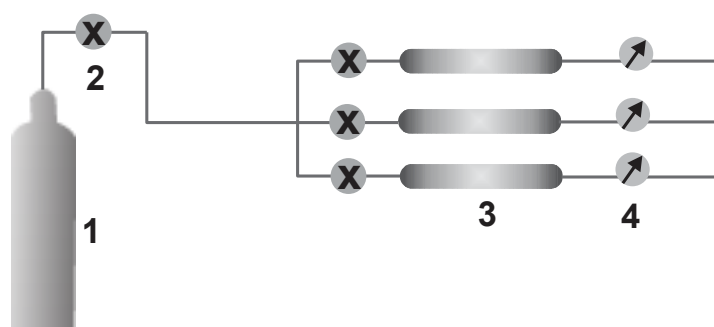


Figura 12. Ilustração do sistema de pré-concentração dos contaminantes orgânicos do MVC. (1) cilindro contendo o MVC pressurizado; (2) válvula de controle de vazão; (3) adsorvente; (4) medidor de vazão (rotâmetro).

3.5.2 Dessorção térmica dos contaminantes do MVC

A dessorção térmica do Tenax-TA (**Tabela 2**) e do Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (**Tabela 3**) foi realizada utilizando um sistema automatizado TDA Dynatherm (CDS Analytical, Inc).

Tabela 2. Condições de dessorção térmica do Tenax-TA.

Condição 1: tubo de amostragem: Tenax-TA/ <i>focusing trap</i> : Tenax-TA	
<i>1ª etapa: dessorção térmica do tubo de amostragem para o focusing trap</i>	
Temperatura 1ª dessorção (°C)	280
Tempo 1ª dessorção (min)	20
Vazão de dessorção He (mL/min)	80
Temperatura da linha de transferência (°C)	250
<i>2ª etapa: dessorção térmica do focusing trap para a coluna cromatográfica</i>	
Temperatura 2ª dessorção (<i>focusing trap</i>) (°C)	300
Tempo 2ª dessorção (<i>focusing trap</i>) (min)	15
Temperatura da linha de transferência	250

Tabela 3. Condições de dessorção térmica do Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.

Condição 2: tubo de amostragem Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII(TA-CX-CS) <i>Focusing trap</i> : Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (TA-CX-CS)	
<i>1ª etapa: dessorção térmica do tubo de amostragem para o focusing trap</i>	
Temperatura 1ª dessorção (°C)	320
Tempo 1ª dessorção (min)	20
Vazão de dessorção He (mL/min)	80
Temperatura da linha de transferência (°C)	250
<i>2ª etapa: dessorção térmica do focusing trap para a coluna cromatográfica</i>	
Temperatura 2ª dessorção (<i>focusing trap</i>) (°C)	270
Tempo 2ª dessorção (<i>focusing trap</i>) (min)	20
Temperatura da linha de transferência	250

3.5.3 Análise dos contaminantes do MVC por GC-MS

Os contaminantes do MVC foram introduzidos na coluna cromatográfica por dessorção térmica seguindo as condições do procedimento desenvolvido e otimizado (seção 3.5.2). Em seguida, as análises por GC-MS foram feitas em um cromatógrafo a gás Varian 431-GC acoplado ao espectrômetro de massas Varian 200-MS *Ion Trap*. A coluna capilar foi uma CP-PoraBOND Q de 25 m × 0,25 mm (ID) × 3µm de espessura da fase estacionária constituída por 100% divinilbenzeno

(Varian). A programação de aquecimento do forno da coluna foi a seguinte: 30°C (4 min) – 6°C/min – 130°C – 10°C/min – 300°C (4 min), mantendo-se a vazão do gás de arraste (hélio) na coluna em 1,0 mL/min. O injetor foi mantido a 250°C com razão de split 10:1. O espectrômetro de massas operou no modo de ionização por impacto de elétrons (EI) e Full SCAN, na faixa de 50-350 m/z , trap a 220°C, manifold a 50°C e linha de transferência a 280°C. Não foram utilizadas misturas padrão para confirmar a identidade dos contaminantes, entretanto as substâncias detectadas foram identificadas através das análises dos seus espectros de massas e por comparação dos espectros obtidos com aqueles da biblioteca de espectros Wiley e Nist, instaladas no GC-MS, visto que a espectrometria de massas é uma técnica inequívoca de identificação, pois os espectros são característicos e únicos de cada substância. Sendo assim, foi adotada similaridade mínima de 80% como critério de aceitação das substâncias identificadas nos cromatogramas. Os contaminantes considerados, ao final do processo de identificação, foram aqueles presentes em todas as amostras coletadas, por ponto do processo, em diferentes épocas.

3.6 SOFTWARES

Foram utilizados os aplicativos *Chrom Data* e *MS Data* do programa MS Workstation (Varian) para obter as áreas dos picos dos compostos identificados nos cromatogramas das amostras.

O programa *Microsoft Excel 2007* foi utilizado para o cálculo da área total dos picos dos compostos identificados nos cromatogramas, bem como para o cálculo de médias e desvio padrão das amostras.

O programa *Statistica 7.0 (StatSoft, Inc)* foi utilizado para o cálculo da ANOVA que serve como parâmetro para verificar os fatores significativos dos planejamentos fatoriais de experimentos. Além disso, foi usado para a análise multivariada de componentes principais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES DO MVC POR ADSORÇÃO

O processo de adsorção, entre outros fatores, depende da vazão do gás através do leito sólido, volume do gás e temperatura do adsorvente. A adsorção é um processo exotérmico que pode ser favorecido através da redução da temperatura do adsorvente abaixo da temperatura ambiente. Mas, para isso, faz-se necessário um sistema apropriado para refrigeração, o que torna o procedimento mais complicado e de custo mais elevado. Sendo assim, a amostragem foi realizada à temperatura ambiente, visto que o procedimento é mais simples e de custo mais baixo.

O método de pré-concentração por adsorção foi desenvolvido para dois tipos de adsorventes, o Tenax-TA e o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, devido às diferentes características desses adsorventes (estrutura química, área superficial, estrutura dos poros e estabilidade térmica), bem como às diferentes propriedades dos compostos voláteis de interesse (temperatura de ebulição, pressão de vapor e polaridade). O Tenax-TA é mais eficiente na retenção de compostos orgânicos semivoláteis (>120 °C) e apolares constituídos por seis a trinta átomos de carbono. Por outro lado, o adsorvente misto Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII é mais eficiente na retenção de compostos orgânicos voláteis (<120 °C) e polares contendo até seis átomos de carbono.

4.1.1 Concentração em Tenax-TA

O presente método de concentração foi estabelecido aplicando-se um planejamento fatorial completo, sendo avaliados dois fatores, em dois níveis, com triplicata no ponto central, resultando em sete experimentos. A matriz de experimentos usada para estabelecer as condições de adsorção em Tenax-TA é mostrada na **Tabela 4**. O somatório das áreas dos picos nos cromatogramas das amostras foi o resultado da matriz dos experimentos e os compostos identificados foram clorometano, cloroetano, diclorometano, 1,1-dicloroetano, triclorometano, 1,2-dicloroetano, aromático C6, metilpentano, 1,1,2-tricloroetano, tolueno,

tetrametilbutano, etilbenzeno, o-xileno, estireno, p-xileno, naftaleno e fluoranteno.

Tabela 4. Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo 2^2 para o Tenax-TA, com triplicata no ponto central.

Ensaio	Z (mL/min)	V (L)	Z × V	Área total	Área total (%)
1	20 (-)	1,0 (-)	(+)	10124030	12,54
2	40 (+)	1,0 (-)	(-)	898964	1,11
3	20 (-)	2,0 (+)	(-)	80719450	100
4	40 (+)	2,0 (+)	(+)	2568565	3,18
5	30 (0)	1,5 (0)	(0)	58040200	71,90
6	30 (0)	1,5 (0)	(0)	60556993	75,02
7	30 (0)	1,5 (0)	(0)	59233435	73,38

Os dados da área total dos compostos foram inseridos no *Statistica 7.0* para o cálculo dos efeitos dos fatores (**Tabela 5**). O efeito representa a influência estatística dos fatores vazão e volume na área total dos compostos adsorvidos. O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos três ensaios no ponto central. O teste p é a probabilidade de significância, sendo que para um fator ser significativo, com 95% de confiança, deve-se considerar o valor crítico de p (0,05) de modo que: se $P_{\text{calculado}} < 0,05$ há efeito significativo; se $P_{\text{calculado}} > 0,05$ não há efeito significativo. Assim, a vazão, o volume e a interação entre eles foram significativos.

Tabela 5. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores e sua interação.

Fatores	Efeito	Erro puro	Teste t	Teste p
Média	23577752	629479	37,4560	0,000712
Curvatura	71398248	1923091	37,1268	0,000725
Vazão	-43687975	1258959	-34,7017	0,000829
Volume	36132511	1258959	28,7003	0,001212
Interação	-34462910	1258959	-27,3741	0,001332

No gráfico de pareto (**Figura 13**) é possível visualizar claramente que os retângulos, representativos dos fatores, estão à direita da linha do parâmetro p ($<0,05$). São mostrados os efeitos dos fatores como valores padronizados.

A vazão mostrou o maior efeito e o seu valor negativo indica aumento da resposta analítica com a redução da vazão através do adsorvente, para o nível inferior, visto que o tempo de residência das moléculas dos analitos no leito do adsorvente é maior. O volume mostrou o segundo maior efeito e o seu valor positivo indica aumento da resposta analítica com o aumento do volume de amostra. No entanto, o volume de amostra possível é limitado pela quantidade de sítios ativos do adsorvente, sendo necessário conhecer-se o volume de saturação (*breakthrough*) do adsorvente para as condições do experimento e da amostra. Por fim, a interação vazão/volume foi significativa, mostrou efeito negativo e efeito semelhante ao dos fatores, indicando correlação negativa.

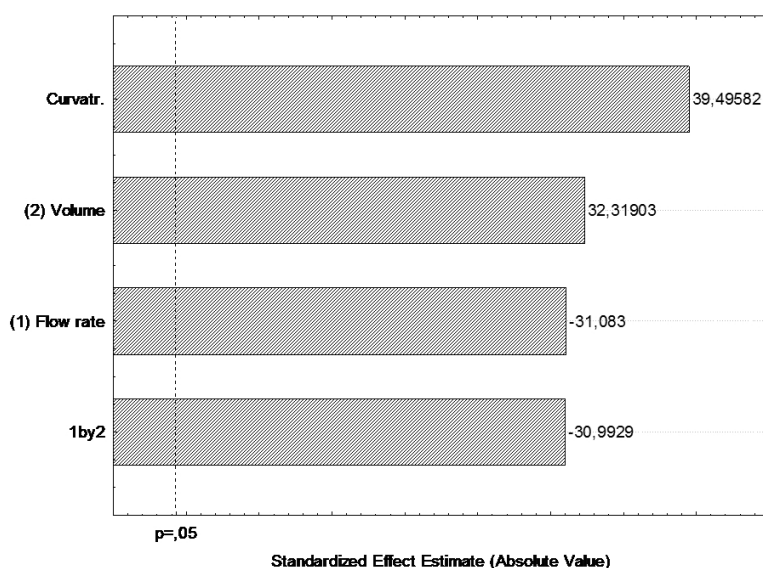


Figura 13. Gráfico de pareto dos fatores vazão (Z), volume (V) e interação vazão/volume (Z/V) do Tenax-TA.

Quando dois fatores interagem entre si, a influência de um fator na resposta depende do nível do outro fator. No gráfico de médias marginais (**Figura 14**) as diferentes inclinações das curvas-resposta indicam que há interação entre a vazão e o volume. Em 20 mL/min, a diferença no volume de amostra resulta na maior variação na resposta (87,46%). Em vazões maiores, a diferença no volume

de amostra resulta em menores variações na resposta. Por outro lado, no volume de amostra 2,0 L, a variação na vazão do nível inferior para o superior mostrou a maior diferença na resposta (96,82%).

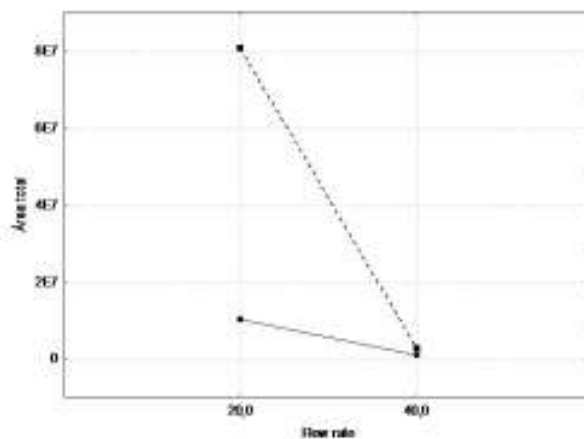


Figura 14. Gráfico de médias marginais dos fatores vazão e volume para o Tenax-TA. (1,0 L linha cheia; 2,0 L linha pontilhada).

A tendência de aumento da área total dos picos dos compostos retidos no Tenax-TA em função da vazão e do volume pode ser observada no gráfico de superfície de resposta (**Figura 15**). O ponto central localizado acima da curva indica que a média desse ponto é maior do que aquela prevista para o modelo linear. Conclui-se que o comportamento do sistema analítico não é linear.

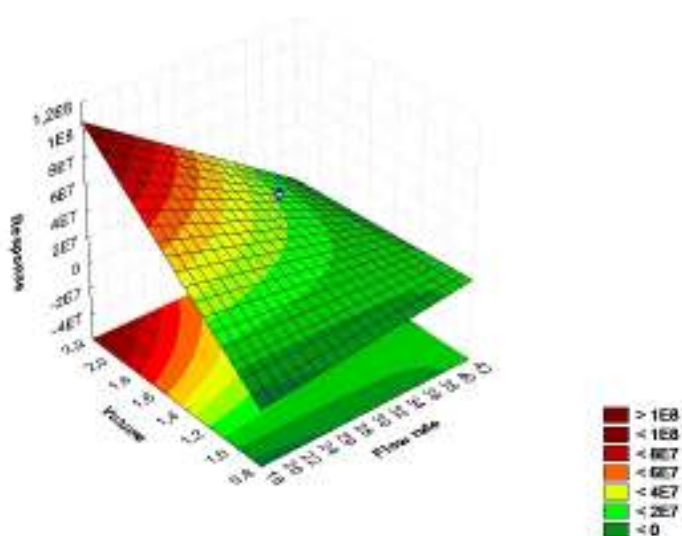


Figura 15. Superfície de resposta para área total dos compostos adsorvidos no Tenax-TA em função da vazão e do volume de amostra.

4.1.2 Concentração em Tenax-TA/Carboxen1000/carbosieveSIII.

Tal como descrito anteriormente em 4.1.1, o método de concentração foi estabelecido aplicando-se um planejamento fatorial completo 2^2 , com triplicata no ponto central, resultando em uma matriz de sete experimentos que foi executada para estabelecer as condições de adsorção em Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (**Tabela 6**). O somatório das áreas dos picos nos cromatogramas das amostras foi o resultado da matriz dos experimentos e os compostos identificados foram 1,3-butadieno, aromático C6, 2,4-hexadieno, tolueno, 1-octanol, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno, estireno, propilbenzeno, 1,4-diclorobenzeno, cloroacetofenona, propenilbenzeno, fenol, acetofenona, naftaleno, benzaldeído, 1,2-dicloroetano e triclorometano.

Tabela 6. Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo 2^2 para o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, com triplicata no ponto central.

Ensaio	Vazão (Z)	Volume (L)	Z × V	Área total	Área total (%)
1	20 (-)	1,0 (-)	(+)	6828698	22,43
2	40 (+)	1,0 (-)	(-)	4515629	14,83
3	20 (-)	2,0 (+)	(-)	30446697	100
4	40 (+)	2,0 (+)	(+)	2540320	8,34
5	30 (0)	1,5 (0)	(0)	26658778	87,56
6	30 (0)	1,5 (0)	(0)	26848654	88,18
7	30 (0)	1,5 (0)	(0)	26691000	87,66

Os dados da área total foram inseridos no *Statística 7.0* para o cálculo dos efeitos dos fatores vazão e volume na área total (**Tabela 7**), bem como o erro puro e o teste p que tiveram a mesma tendência do item 4.3.1. Considerando os valores de p a vazão, o volume e a sua interação foram significativos. No gráfico de pareto (**Figura 16**) é possível visualizar claramente que os retângulos, representativos dos fatores, estão à direita da linha do parâmetro p (<0,05).

Tabela 7. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores e sua interação.

Fatores	Efeito	Erro puro	Teste t	Teste p
Média	11082836	50804,3	218,147	0,000021
Curvatura	31299949	155209,8	201,662	0,000025
Vazão	-15109723	101608,7	-148,705	0,000045
Volume	10821345	101608,7	106,500	0,000088
Interação	-12796654	101608,7	-125,941	0,000063

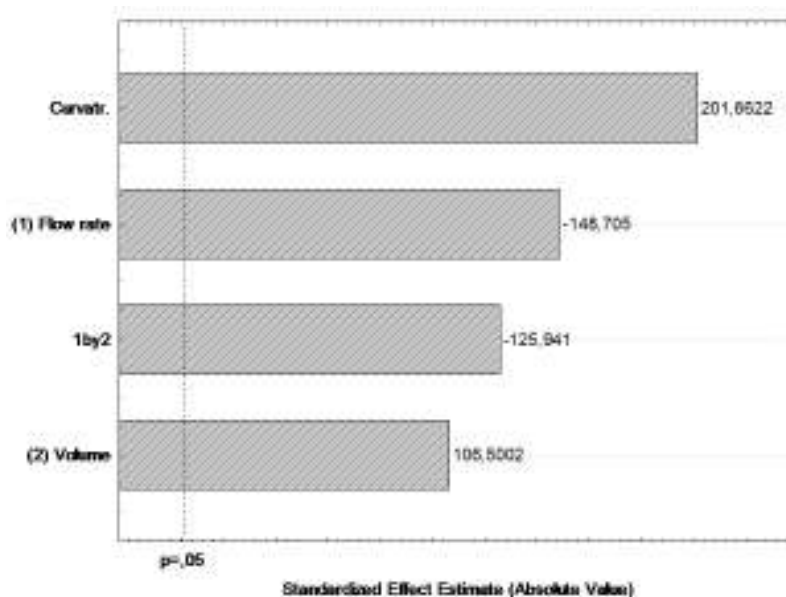


Figura 16. Gráfico de Pareto dos fatores vazão (Z), volume (V) e interação vazão/volume (Z/V) do Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.

A vazão foi o fator mais significativo e o seu efeito negativo indica aumento da área total dos compostos com a sua diminuição através do adsorvente, visto que, como discutido anteriormente, o tempo de residência das moléculas dos analitos no leito do adsorvente é maior. Além disso, o efeito negativo da interação vazão/volume indica aumento da área total em menores razões vazão/volume. Por outro lado, o efeito positivo do fator volume indica aumento da área total com o aumento do volume de amostra. No entanto, como discutido anteriormente, o volume de amostra é limitado pela quantidade de sítios ativos do adsorvente, sendo necessário conhecer-se o volume de saturação adsorvente. É importante destacar que a vazão e o volume mostraram efeitos correlacionados negativamente.

Assim como foi relatado no item 4.3.1, quando dois fatores interagem entre si, a influência de um fator na resposta depende do nível do outro fator. No gráfico de médias marginais (**Figura 17**) as diferentes inclinações das curvas-resposta indicam que há interação entre a vazão e o volume. Em 20 mL/min, a diferença no volume de amostra resulta na maior variação na resposta (35,54%). Em vazões maiores, a diferença no volume de amostra resulta em menores variações na resposta. Por outro lado, no volume de amostra 2,0 L, a variação na vazão do nível inferior para o superior mostrou a maior diferença na resposta (77,57%).

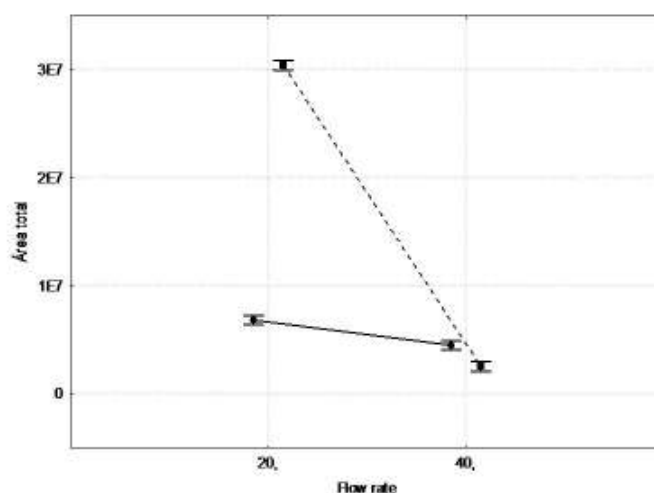


Figura 17. Gráfico de médias marginais dos fatores vazão e volume para o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII. (1,0 L linha cheia; 2,0 L linha pontilhada).

A tendência de aumento da área total dos picos dos compostos retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII em função da vazão e do volume pode ser observada no gráfico de superfície de resposta (**Figura 18**). O ponto central localizado acima da curva indica que a média desse ponto é maior do que aquela prevista para o modelo linear. Conclui-se que o comportamento do sistema analítico não é linear.

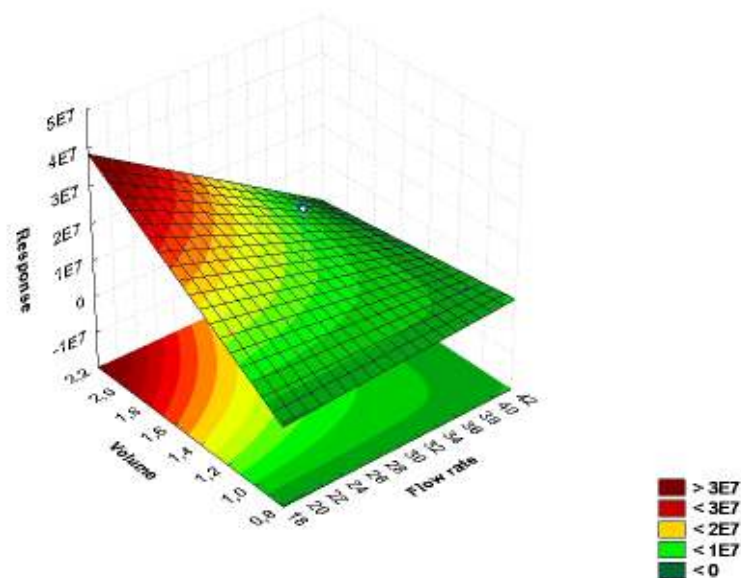


Figura 18. Superfície de resposta para área total dos compostos adsorvidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII em função da vazão e do volume de MVC.

4.1.3 Comparação do desempenho do Tenax-TA e do Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (TA-CX-CS).

A influência de cada fator avaliado sobre a resposta pode ser medida através dos efeitos desses fatores. Sendo assim, a análise estatística possibilita verificar os fatores relevantes para o sistema. Nesse sentido, a vazão mostrou a maior influência na pré-concentração por adsorção, tanto no Tenax-TA quanto no TA-CX-CS (**Tabela 8**). A vazão do gás através do leito adsorvente determina o número total de moléculas adsorvidas, considerando a sua influência: (i) no tempo de residência da molécula no leito adsorvente; (ii) na quantidade de moléculas que competem por um sítio ativo por unidade de tempo; (iii) na pressão sobre o leito adsorvente. A área total dos picos cromatográficos dos compostos adsorvidos foi maior na menor vazão utilizada, o que denota uma maximização da influência (i) e minimização das influências (ii) e (iii).

Por outro lado, o volume foi o segundo fator de maior influência na adsorção em Tenax-TA e o terceiro fator de maior influência no TA-CX-CS. O volume de saturação do adsorvente (*breakthrough*) está relacionado com: a área superficial

do adsorvente (**Tabela 9**) a força de interação entre o adsorvente e os analitos e a força de interação entre o adsorvente e os interferentes, como por exemplo, a umidade. O Tenax-TA tem uma área superficial relativamente pequena, mas é hidrofóbico. Por outro lado, o Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII tem uma área total relativamente maior, mas possui grande afinidade por água, devido a presença do carvão ativo (Carboxen1000) e peneira molecular à base de carbono (CarbosieveSIII), os quais apresentam grupos polares nas estruturas. Assim, o volume de saturação de ambos depende da umidade presente na amostra.

Tabela 8. Efeito padronizado dos fatores na resposta analítica, para adsorção em Tenax-TA e Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII.

Fatores investigados	Efeitos padronizados (teste t)	
Adsorventes	Tenax-TA	Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII
Vazão	-34,7017	-148,705
Volume	28,7003	106,500
Vazão/volume	-27,3741	-125,941

Tabela 9. Área superficial específica do Tenax-TA, Carboxen1000 e CarbosieveSIII.

Sólido adsorvente	Área superficial específica (m ² /g)
Tenax-TA	35
Carboxen1000	1200
CarbosieveSIII	820

Fonte: V. Camel and M. Caude. *Journal Chromatography A*, 710,1995,3-19.

É importante destacar que o volume de 2,0 L resulta na maior resposta obtida para ambos adsorventes, entretanto nessa condição o adsorvente se encontra na sua máxima capacidade de sorção podendo ocorrer perdas. Por isso, o volume selecionado foi 1,5 L e os outros parâmetros otimizados de pré-concentração dos contaminantes do MVC são mostrados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Parâmetros de vazão, volume e temperatura para pré-concentração dos contaminantes do MVC nos adsorventes avaliados.

Fatores	Parâmetros de adsorção	
	Tenax-TA	Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII
Adsorventes	Tenax-TA	Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII
Vazão (mL/min)	20	20
Volume (L)	1,5	1,5
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente

4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DESSORÇÃO TÉRMICA DOS CONTAMINANTES DO MVC

O procedimento de dessorção térmica é realizado basicamente em duas etapas, sendo a primeira uma dessorção do tubo de amostragem para o tubo de focalização (*focusing trap*) e a segunda etapa uma dessorção do tubo de focalização para a coluna cromatográfica. A eficiência de dessorção térmica do tubo de amostragem para o tubo de focalização depende da força de interação adsorvato/adsorvente, da temperatura e do tempo de aquecimento, e da vazão de dessorção. Por outro lado, a eficiência de dessorção do tubo de focalização para a coluna cromatográfica depende da temperatura e do tempo de aquecimento, bem como do tipo de sólido do focalizador. A triagem dos fatores mais relevantes foi realizada através de planejamento fatorial fracionário.

4.2.1 Dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA.

A dessorção térmica do Tenax-TA foi avaliada através de um planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$, seis fatores em dois níveis (**Tabela 11**) com triplicata no ponto central para redução da quantidade de experimentos. Sendo assim, foi gerada uma matriz de dezenove experimentos onde a resposta foi o somatório das áreas dos picos dos contaminantes clorometano, cloroetano, diclorometano, 1,1-dicloroetano, triclorometano, 1,2-dicloroetano, aromático C6, metilpentano, 1,1,2-tricloroetano, tolueno, tetrametilbutano, etilbenzeno, o-xileno, estireno, p-xileno, naftaleno e fluoranteno (**Tabela 12**).

Tabela 11. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para a dessorção térmica do adsorvente Tenax-TA.

Fatores	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Temperatura da 1ª dessorção (TD1) (°C)	250	275	300
Tempo da 1ª dessorção (td1) (min)	20	25	30
Vazão da 1ª dessorção (Z) (mL/min)	20	40	60
Temperatura da 2ª dessorção (TD2) (°C)	250	275	300
Tempo da 2ª dessorção (td2) (min)	20	25	30
Adsorvente focalização (AD)	Tenax-TA	*	TA-CX-CS

*Foram testados os dois tipos de adsorventes de focalização no ponto central

Tabela 12. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para a dessorção térmica do adsorvente Tenax-TA.

Ensaio	TD1	td1	Z	TD2	td2	AD	Área total
1	250	20	20	250	20	TA	7613017
2	300	20	20	250	30	TA	7202770
3	250	30	20	250	30	TA-CX-CS	98573921
4	300	30	20	250	20	TA-CX-CS	134407126
5	250	20	60	250	30	TA-CX-CS	23164087
6	300	20	60	250	20	TA-CX-CS	67459135
7	250	30	60	250	20	TA	10193249
8	300	30	60	250	30	TA	21715569
9	250	20	20	300	20	TA-CX-CS	77123747
10	300	20	20	300	30	TA-CX-CS	15496018
11	250	30	20	300	30	TA	15747009
12	300	30	20	300	20	TA	16671532
13	250	20	60	300	30	TA	27717649
14	300	20	60	300	20	TA	739601788
15	250	30	60	300	20	TA-CX-CS	9881737
16	300	30	60	300	30	TA-CX-CS	118674281
17	275	25	40	275	25	TA	10070788
18	275	25	40	275	25	TA	8603425
19	275	25	40	275	25	TA	9551902

Os dados da área dos picos dos compostos desorvidos do Tenax-TA foram inseridos no *Statistica 7.0* para o cálculo dos valores dos efeitos dos fatores (**Tabela 13**). O parâmetro crítico para a significância dos fatores com 95% de confiança foi o valor $p < 0,05$. Sendo assim, todos os fatores mostraram efeito significativo.

Os fatores com efeito positivo são: temperatura da 1ª dessorção; temperatura da 2ª dessorção (focalização); vazão de dessorção; indicando aumento da área dos compostos desorvidos no nível superior desses fatores (**Tabela 11**). Por outro lado, mostraram efeito negativo os fatores: tempo de dessorção e focalização; adsorvente de focalização; indicando que ocorre aumento na área dos compostos desorvidos no nível inferior desses fatores (**Tabela 11**). O ensaio (14) foi aquele de maior área dos compostos desorvidos com as seguintes condições: 1ª dessorção por 20 min, 300°C e 60 mL/min; 2ª dessorção por 20 min, 300°C e *focusing trap* Tenax-TA. Essas condições estão de acordo com a influência dos fatores no sentido que maximiza a resposta. No gráfico de pareto é mostrado o efeito dos fatores significativos (**Figura 19**).

Tabela 13. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.

Fatores	Efeito	Erro puro	Teste t	Teste p
Média	74708882	170705,6	437,648	0,000005
Temperatura 1ª dessorção	106401725	372044,2	285,992	0,000012
Tempo 1ª dessorção	-67439223	372044,2	-181,267	0,000030
Vazão 1ª dessorção	80696544	372044,2	216,900	0,000021
Temperatura 2ª dessorção	81323111	372044,2	218,585	0,000021
Tempo 2ª dessorção	-91832503	372044,2	-246,832	0,000016
Adsorvente de focalização	-37710316	372044,2	-101,360	0,000097

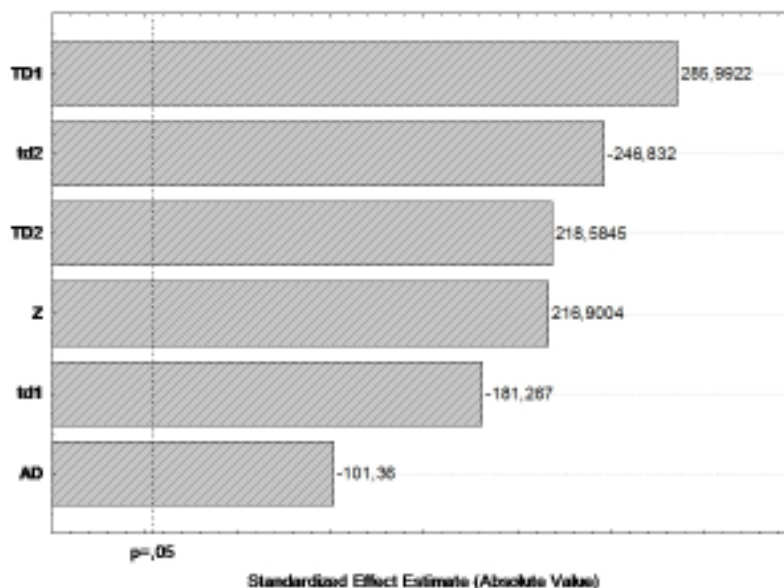


Figura 19. Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores avaliados na dessorção térmica do Tenax-TA, a partir do planejamento $2^{(6-2)}$.

É possível aumentar a eficiência de dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA aumentando os níveis dos fatores que mostraram efeito positivo, bem como reduzindo os níveis dos fatores que mostraram efeito negativo, com exceção do *focusing trap* que foi fixado em Tenax-TA. Assim, para otimização dos cinco fatores mais significativos em dois níveis (**Tabela 14**), foi gerado um planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$, com triplicata no ponto central, resultando em uma matriz de onze experimentos (**Tabela 15**). Os experimentos que mostraram as maiores áreas dos compostos dessorvidos foram os ensaios (7), (8) e os ensaios no ponto central (9), (10) e (11). Entretanto, o melhor experimento (7) mostrou o maior número de fatores influenciando no sentido da maximização da resposta.

Tabela 14. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do Tenax-TA.

Fatores	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Temperatura da 1ª dessorção (TD1) (°C)	280	300	320
Tempo da 1ª dessorção (td1) (min)	10	15	20
Vazão da 1ª dessorção (Z) (mL/min)	40	60	80
Temperatura da 2ª dessorção (TD2) (°C)	280	300	320
Tempo da 2ª dessorção (td2) (min)	10	15	20

Tabela 15. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do Tenax-TA.

Experimentos	TD1	td1	Z	TD2	td2	Área total
1	280	10	60	320	20	15582567
2	320	10	60	280	10	12088581
3	280	20	60	280	20	30757772
4	320	20	60	320	10	25705979
5	280	10	80	320	10	36094665
6	320	10	80	280	20	10010830
7	280	20	80	280	10	97280602
8	320	20	80	320	20	78767258
9	300	15	70	300	15	60936248
10	300	15	70	300	15	68286719
11	300	15	70	300	15	63927580

Os dados da área total dos picos foram inseridos no *Statistica 7.0* para o cálculo dos efeitos dos fatores (**Tabela 16**). O valor de $p < 0,05$ foi utilizado como parâmetro para determinar aqueles fatores significativos com 95% de confiança. Pode-se observar que apenas três dos cinco fatores avaliados foram significativos: a temperatura da 1ª dessorção; o tempo da 1ª dessorção; a vazão de dessorção. Por outro lado, a temperatura e o tempo da 2ª dessorção não mostraram efeitos significativos. É possível visualizar esses resultados observando-se o gráfico de pareto que mostra os efeitos padronizados dos fatores (**Figura 20**). O tempo da 1ª dessorção e a vazão mostraram efeitos positivos, indicando aumento da resposta nos níveis superiores desses fatores, 20 min e 80 mL/min, respectivamente. Por outro lado, a temperatura da 1ª dessorção mostrou efeito negativo, indicando aumento da resposta no seu nível inferior (280°C). Além disso, os fatores que não foram significativos tiveram os seus valores fixados no ponto central, visto que a curvatura foi significativa, mostrando que a média do ponto central foi maior que a média dos pontos ensaiados.

Tabela 16. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.

Fatores	Efeito	Erro puro	Teste t	Teste p
Média	45403527	1114502	40,73884	0,000602
Curvatura	52194968	5004929	10,42871	0,009070
Temperatura da 1ª dessorção	-13285740	2613739	-5,08304	0,036593
Tempo da 1ª dessorção	39683742	2613739	15,18275	0,004310
Vazão da 1ª dessorção	34504614	2613739	13,20125	0,005689
Temperatura da 2ª dessorção	1503171	2613739	0,57510	0,623297
Tempo da 2ª dessorção	-9012850	2613739	-3,44826	0,074788

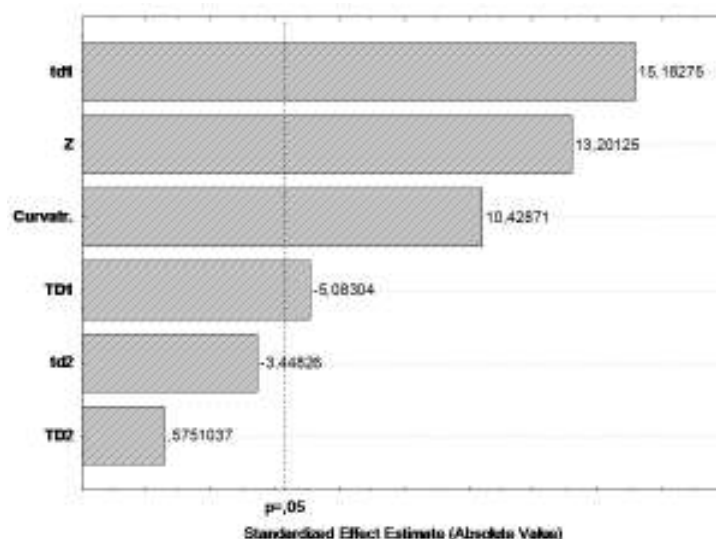


Figura 20. Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores para a dessorção térmica do Tenax-TA, a partir do planejamento $2^{(5-2)}$.

Comparando-se os efeitos principais dos fatores do planejamento fatorial $2^{(6-2)}$ com os do planejamento fatorial $2^{(5-2)}$ (**Tabela 17**) houve redução dos fatores significativos e minimização dos seus efeitos, mostrando que a otimização dos parâmetros de dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA tornou o método mais eficiente. É importante chamar atenção que, ao modificar os outros parâmetros, o efeito da temperatura da 1ª dessorção mudou a sua tendência e a temperatura ótima caiu de 300°C para 280°C (**Tabela 17**). Essa mudança de comportamento do fator temperatura pode ser atribuída, principalmente, ao efeito de interação entre o tempo da 1ª dessorção e a vazão, como mostrado no gráfico de médias marginais desses fatores (**Figura 21**). Nesse gráfico, com o tempo da

1ª dessorção em 20 min a alteração da vazão de 60 para 80 mL/min mostrou a maior variação na resposta.

Tabela 17. Efeitos principais dos fatores na resposta para a dessorção térmica do Tenax-TA, a partir dos planejamentos fatoriais fracionários $2^{(6-2)}$ e $2^{(5-2)}$.

Fatores	Efeitos principais dos fatores	
	Fracionário $2^{(6-2)}$	Fracionário $2^{(5-2)}$
Temperatura da 1ª dessorção térmica	285,99	-5,08
Tempo da 1ª dessorção térmica	-181,27	15,18
Vazão da 1ª dessorção	216,90	13,20
Temperatura da 2ª dessorção	218,58	0,57
Tempo da 2ª dessorção	-246,83	-3,45

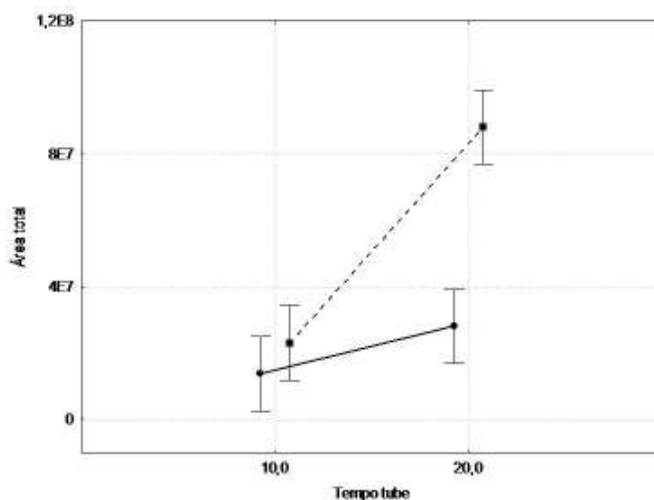


Figura 21. Gráfico de médias marginais da interação entre o tempo da 1ª dessorção e a vazão para a dessorção térmica do Tenax-TA.

As condições otimizadas para a dessorção térmica dos contaminantes do MVC adsorvidos em Tenax-TA são mostradas na **Tabela 18**.

Tabela 18. Parâmetros de dessorção térmica do Tenax-TA otimizados.

Fatores	Parâmetros de dessorção térmica
Temperatura da 1ª dessorção (°C)	280
Tempo da 1ª dessorção (min)	20
Vazão da 1ª dessorção (mL/min)	80
Temperatura 2ª dessorção (<i>focusing trap</i>) (°C)	300
Tempo da 2ª dessorção (<i>focusing trap</i>) (min)	15
Adsorvente de focalização (<i>focusing trap</i>)	Tenax-TA

Os cromatogramas GC-MS, respectivamente, antes (**Figura 22**) e após (**Figura 23**) a otimização dos parâmetros de dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA mostram aumento da resposta devido à maior eficiência de dessorção térmica após otimização.

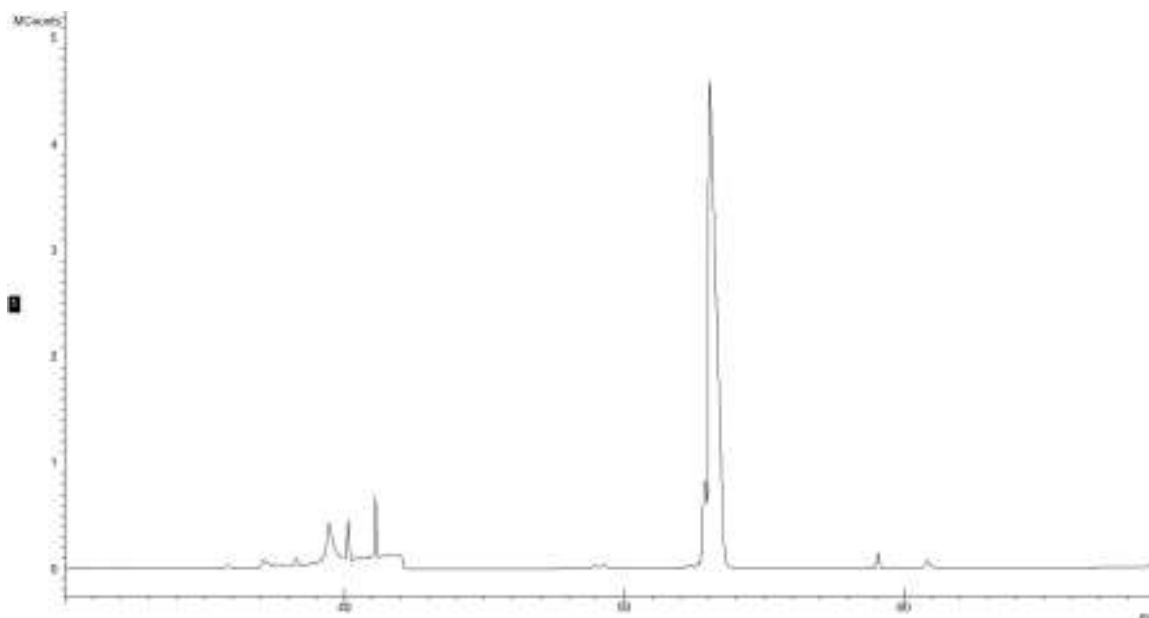


Figura 22. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA, sem a otimização dos parâmetros de dessorção térmica (ponto central da **Tabela 14**).

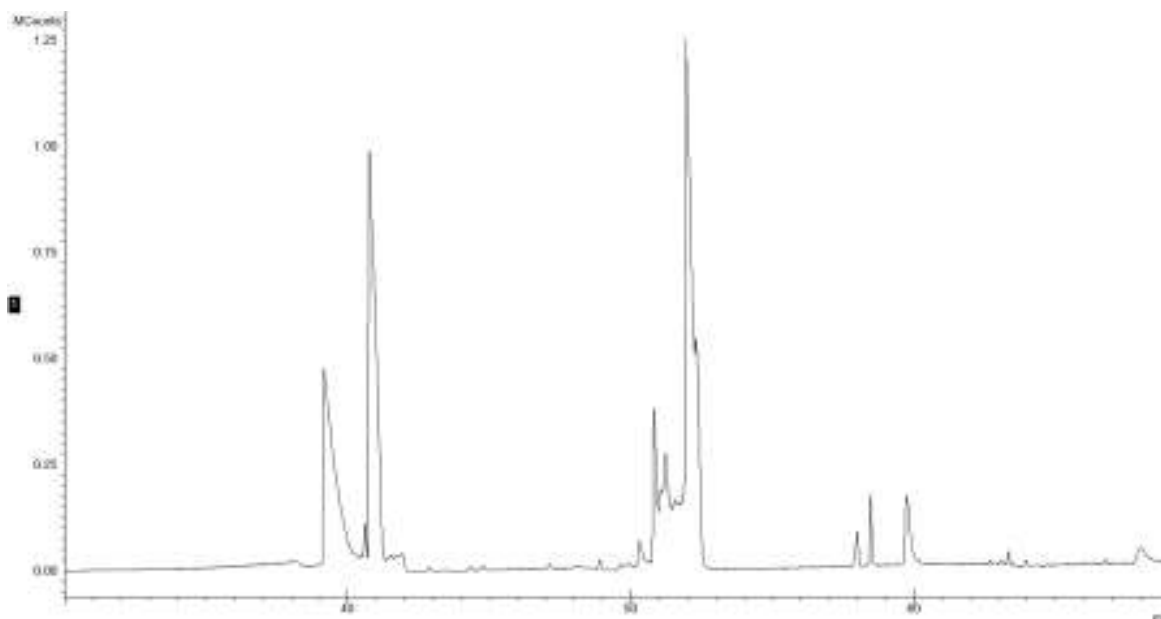


Figura 23. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA, com os parâmetros de dessorção térmica otimizados (**Tabela 18**).

4.2.2 Dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII (TA-CX-CS).

Como feito anteriormente em 4.2.1, a dessorção térmica dos compostos retidos no TA-CX-CS foi avaliada através de um planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$, seis fatores em dois níveis (**Tabela 19**) resultando em uma matriz de dezenove experimentos (**Tabela 20**).

Tabela 19. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS.

Fatores	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Temperatura da 1ª dessorção (TD1) (°C)	250	275	300
Tempo da 1ª dessorção (td1) (min)	20	25	30
Vazão da 1ª dessorção (Z) (mL/min)	20	40	60
Temperatura da 2ª dessorção (TD2) (°C)	250	275	300
Tempo da 2ª dessorção (td2) (min)	20	25	30
Adsorvente de focalização (AD)	Tenax-TA	*	TA-CX-CS

*Foram avaliados os dois tipos de adsorventes no ponto central

Tabela 20. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(6-2)}$ para a dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS.

Ensaio	TD1	td1	Z	TD2	td2	AD	Área total
1	250	20	20	250	20	TA	146950325
2	300	20	20	250	30	TA	386807103
3	250	30	20	250	30	TA-CX-CS	32719697
4	300	30	20	250	20	TA-CX-CS	478983219
5	250	20	60	250	30	TA-CX-CS	130108614
6	300	20	60	250	20	TA-CX-CS	6339087000
7	250	30	60	250	20	TA	142519146
8	300	30	60	250	30	TA	350527288
9	250	20	20	300	20	TA-CX-CS	17710040
10	300	20	20	300	30	TA-CX-CS	230557003
11	250	30	20	300	30	TA	168335752
12	300	30	20	300	20	TA	85683807
13	250	20	60	300	30	TA	232795901
14	300	20	60	300	20	TA	1384129874
15	250	30	60	300	20	TA-CX-CS	103413770
16	300	30	60	300	30	TA-CX-CS	107281674
17	275	25	40	275	25	TA	173007326
18	275	25	40	275	25	TA	174322165
19	275	25	40	275	25	TA	156471669

O somatório das áreas dos picos nos cromatogramas das amostras foi o resultado da matriz dos experimentos e os compostos identificados foram 1,3-butadieno, aromático C6, 2,4-hexadieno, tolueno, 1-octanol, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno, estireno, propilbenzeno, 1,4-diclorobenzeno, cloroacetofenona, propenilbenzeno, fenol, acetofenona, naftaleno, benzaldeído, 1,2-dicloroetano e triclorometano.

Os dados das áreas dos picos dos compostos dessorvidos do TA-CX-CS foram inseridos no *Statística 7.0* para o cálculo dos valores dos efeitos dos fatores (**Tabela 21**). O parâmetro crítico para a significância dos fatores com 95% de confiança foi o valor $p < 0,05$ e segundo esse critério todos os fatores mostraram efeito significativo na resposta.

Tabela 21. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.

Fatores	Efeito (E+08)	Erro puro	Teste t	Teste p
Média	6,461006	2487043	259,787	0,000015
Curvatura	-9,563338	12517844	-76,398	0,000171
Temperatura 1ª dessorção	10,48563	4974087	210,805	0,000023
Tempo 1ª dessorção	-9,248352	4974087	-185,931	0,000029
Vazão 1ª dessorção	9,052645	4974087	181,996	0,000030
Temperatura 2ª dessorção	-7,097243	4974087	-142,684	0,000049
Tempo 2ª dessorção	-8,824180	4974087	-177,403	0,000032
Adsorvente (<i>focusing trap</i>)	5,677640	4974087	114,144	0,000077

Os fatores com efeito positivo são: temperatura da 1ª dessorção; vazão de dessorção; *focusing trap* (TA-CX-CS) indicando aumento da área dos picos para os compostos dessorvidos no nível superior desses fatores (Tabela 19). Por outro lado, mostraram efeito negativo os fatores: temperatura da 2ª dessorção; tempo da 1ª dessorção; tempo da 2ª dessorção, indicando que ocorre aumento na área dos picos para os compostos dessorvidos no nível inferior desses fatores (Tabela 19). Os experimentos (6) e (14) foram aqueles com as maiores áreas para os picos dos compostos dessorvidos, com as seguintes condições em comum: 1ª dessorção por 20 min, 300°C e 60 mL/min; 2ª dessorção por 20 min. Essas condições estão de acordo com a influência dos fatores no sentido que maximiza

a resposta. No gráfico de pareto é possível visualizar os efeitos principais dos fatores significativos (**Figura 24**).

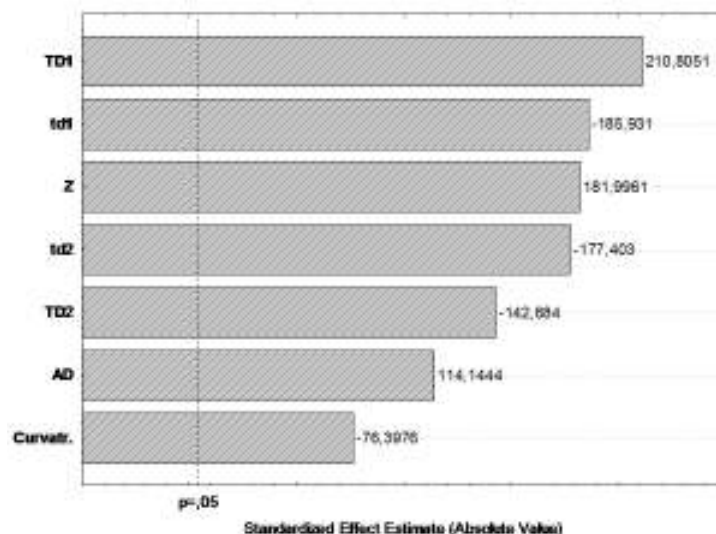


Figura 24. Gráfico de pareto dos efeitos dos fatores na dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS, a partir do planejamento $2^{(6-2)}$.

Tal como descrito anteriormente em 4.2.1, é possível aumentar a eficiência de dessorção térmica dos compostos retidos no adsorvente Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII aumentando os níveis dos fatores que mostraram efeito positivo, bem como reduzindo os níveis dos fatores que mostraram efeito negativo, com exceção do *focusing trap* que foi fixado no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII. Assim, visando a otimização dos cinco fatores mais significativos em dois níveis (**Tabela 22**) foi gerado um planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$, com triplicata no ponto central, totalizando onze experimentos (**Tabela 23**).

Tabela 22. Níveis dos fatores do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS.

Fatores	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Temperatura da 1ª dessorção (TD1) (°C)	280	300	320
Tempo da 1ª dessorção (td1) (min)	10	15	20
Vazão da 1ª dessorção (Z) (mL/min)	40	60	80
Temperatura da 2ª dessorção (TD2) (°C)	230	250	270
Tempo da 2ª dessorção (td2) (min)	10	15	20

Tabela 23. Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$ para a dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS.

Ensaio	TD1	td1	Z	TD2	td2	Área total
1	280	10	60	270	20	13269827
2	320	10	60	230	10	4025199
3	280	20	60	230	20	16305770
4	320	20	60	270	10	65726417
5	280	10	80	270	10	18468235
6	320	10	80	230	20	14395115
7	280	20	80	230	10	36577658
8	320	20	80	270	20	86632430
9	300	15	70	250	15	21548396
10	300	15	70	250	15	14029195
11	300	15	70	250	15	12481801

Os dados da área dos picos dos compostos dessorvidos foram inseridos no *Statistica 7.0* para o cálculo dos efeitos principais dos fatores (**Tabela 24**).

Tabela 24. Valores absolutos dos efeitos, erro puro, valores padronizados dos efeitos (teste t) e teste p dos fatores.

Fatores	Efeito	Erro puro	Teste t	Teste p
Média	31925081	1714740	18,61803	0,002872
Curvatura	-31810568	6566953	-4,84404	0,040073
Temperatura 1ª dessorção	21539418	3429480	6,28067	0,024426
Tempo 1ª dessorção	38770975	3429480	11,30521	0,007734
Vazão 1ª dessorção	14186556	3429480	4,13665	0,053769
Temperatura 2ª dessorção	28198292	3429480	8,22232	0,014471
Tempo 2ª dessorção	1451408	3429480	0,42322	0,713304

Pode-se observar que apenas três dos cinco fatores avaliados foram significativos: a temperatura da 1ª dessorção, o tempo da 1ª dessorção e a temperatura da 2ª dessorção. É possível visualizar esses resultados observando-se o gráfico de pareto que mostra os efeitos padronizados dos fatores (**Figura 25**). A temperatura da 1ª dessorção, o tempo da 1ª dessorção e a temperatura da 2ª dessorção mostraram efeitos positivos, indicando aumento da resposta nos níveis superiores desses fatores, 320°C; 20 min e 270°C, respectivamente.

Os fatores que não foram significativos tiveram os seus valores fixados no nível superior, visto que o experimento (8), cuja área dos compostos dessorvidos foi a maior, apresentou essas condições. Sendo assim, a vazão foi fixada em 80 mL/min e o tempo da 2ª dessorção em 20 min. Entretanto, é importante destacar que o efeito da curvatura foi significativo, porém negativo. Isso indica que a média do ponto central é menor do que a média dos pontos ensaiados. Assim, obtêm maior eficiência adotando-se as condições do ensaio (8), que mostrou a maior área dos picos dos compostos dessorvidos, para aqueles fatores que não foram significativos.

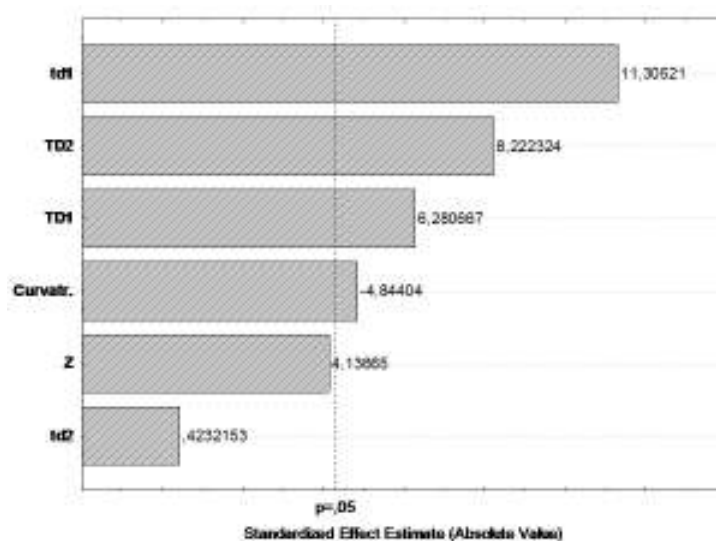


Figura 25. Gráfico de pareto dos efeitos dos fatores na dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS, a partir do planejamento $2^{(5-2)}$.

Comparando-se os efeitos principais dos fatores do planejamento fatorial $2^{(6-2)}$ com os do planejamento fatorial $2^{(5-2)}$ (**Tabela 25**) houve redução dos fatores significativos e minimização dos seus efeitos, mostrando que o método de dessorção térmica dos compostos retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII tornou-se mais eficiente. Além disso, a alteração dos níveis dos outros fatores provocou a mudança na tendência do efeito dos fatores, tempo da 1ª dessorção; temperatura e tempo da 2ª dessorção. As condições de dessorção térmica são mostradas na **Tabela 26**.

Tabela 25. Efeito dos fatores na resposta para a dessorção térmica do adsorvente TA-CX-CS, nos planejamentos fatoriais fracionários $2^{(6-2)}$ e $2^{(5-2)}$.

Fatores	Efeitos principais dos fatores	
	Fracionário $2^{(6-2)}$	Fracionário $2^{(5-2)}$
Temperatura 1ª dessorção	210,805	6,280
Tempo da 1ª dessorção	-185,931	11,305
Vazão da 1ª dessorção	181,996	4,136
Temperatura da 2ª dessorção	-142,684	8,222
Tempo da 2ª dessorção	-177,403	0,423

Tabela 26. Parâmetros dos fatores para dessorção térmica do TA-CX-CS.

Fatores	Parâmetros de dessorção térmica
Temperatura 1ª dessorção (°C)	320
Tempo 1ª dessorção (min)	20
Vazão 1ª dessorção (mL/min)	80
Temperatura 2ª dessorção (°C)	270
Tempo 2ª dessorção (min)	20
Adsorvente (focusing trap)	Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII

Os cromatogramas GC-MS, respectivamente, antes (**Figura 26**) e após (**Figura 27**) a otimização dos parâmetros de dessorção térmica dos compostos retidos no TA-CX-CS mostra aumento do número de picos devido à maior eficiência de dessorção térmica após otimização.

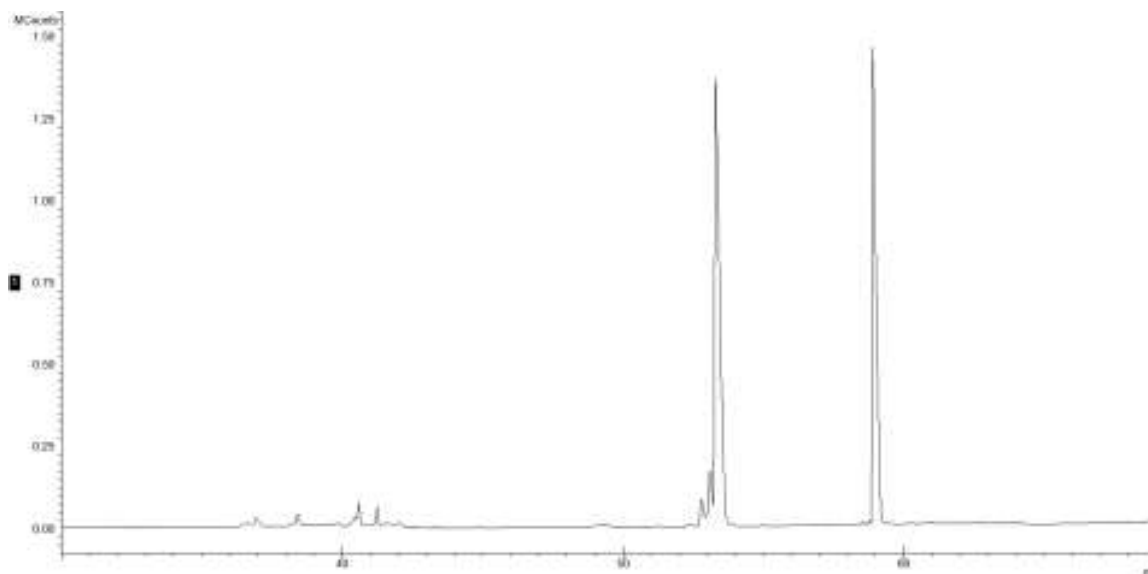


Figura 26. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, sem a otimização dos parâmetros de dessorção térmica. (condições do ponto central, **Tabela 22**).

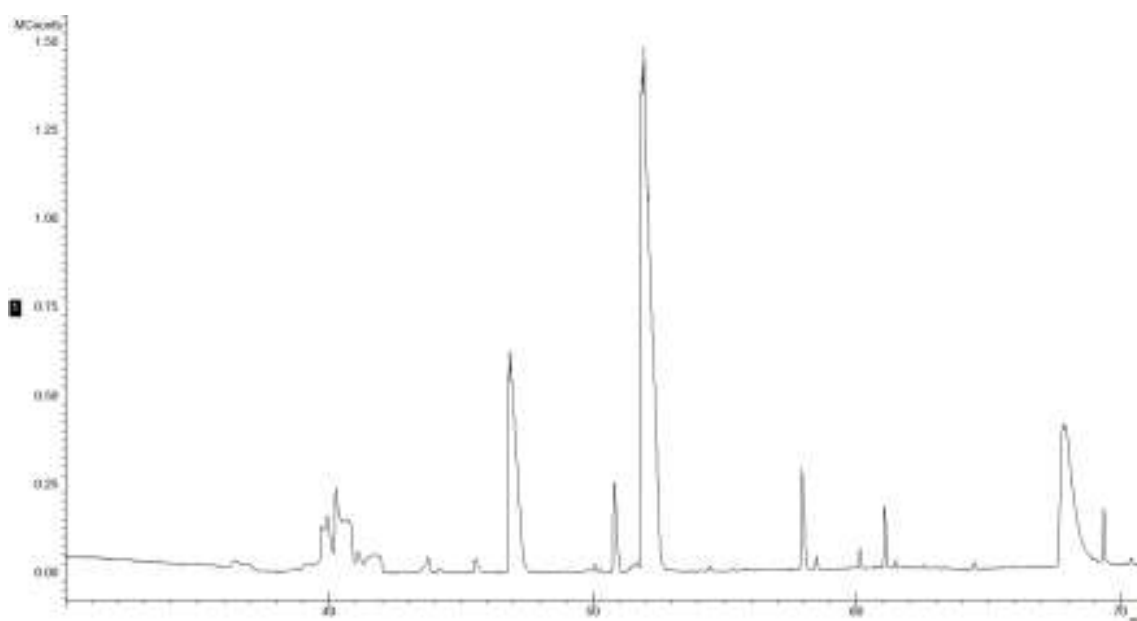


Figura 27. Cromatograma GC-MS dos contaminantes retidos no Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, após a otimização dos parâmetros de dessorção térmica. (condições otimizadas da **Tabela 26**).

4.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO TÉRMICA NA ANÁLISE DOS CONTAMINANTES DO MVC.

Foram analisadas amostras de MVC coletadas em diferentes pontos do processo para identificar os contaminantes em cada etapa, comparar os seus perfis de abundância relativa e verificar as possíveis diferenças nessas amostras através da análise de componentes principais. Sendo assim, quatro correntes de MVC do processo foram monitoradas (**Figura 28**). O ponto C correspondeu ao MVC virgem proveniente do topo da torre de destilação MVC/EDC. O ponto D correspondeu ao MVC virgem armazenado na esfera, o qual já passou pela etapa de neutralização do HCl residual com soda cáustica e recebeu o antipolimerizante irganox 245. O ponto B correspondeu às misturas (MVC virgem + recuperado) que entra nos reatores de polimerização. Por fim, o ponto A correspondeu ao MVC recuperado de bateladas anteriores e purificado através de destilação o qual é misturado com o MVC armazenado na esfera e retorna aos reatores de polimerização.

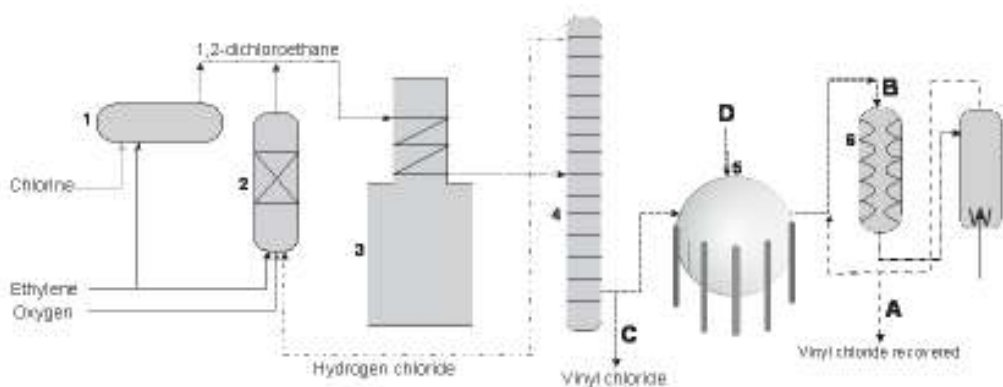


Figura 28. Ilustração simplificada das etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação do monômero cloreto de vinila e dos pontos de coleta das amostras. (1) reator de cloração do etileno; (2) reator de oxicloração do etileno; (3) forno de pirólise do 1,2-EDC; (4) torre de separação HCl/MVC; (5) esfera de armazenamento do MVC; (6) reator de polimerização do MVC; (7) pós-reator de purificação do PVC; (A) MVC não reagido e recuperado; (B) MVC virgem + recuperado; (C) MVC virgem; (D) MVC virgem armazenado;

4.3.1 Contaminantes do MVC virgem (recém-produzido):

Um cromatograma GC-MS característico de uma amostra do MVC proveniente da saída da torre de destilação MVC/EDC é mostrado na **Figura 29**. Foram identificadas, em todas as amostras analisadas, doze substâncias presentes como contaminantes, sendo elas o aromático C6 (1), 1,2-dicloroetano (2), tolueno (3), o-xileno (4), p-xileno (5), etilbenzeno (6), estireno (7), 1-octanol (8), acetofenona (9), fenol (10), cloroacetofenona (11) e naftaleno (12).

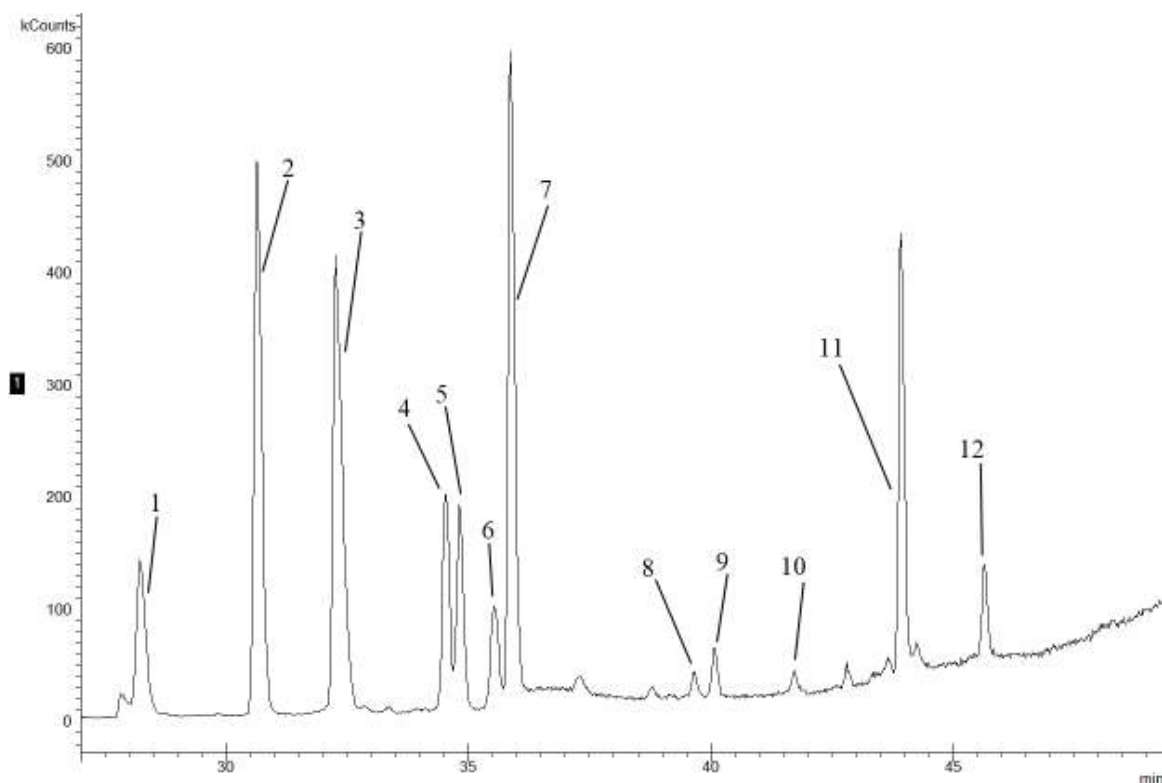


Figura 29. Cromatograma GC-MS característico do MVC virgem.

Desses contaminantes, o 1,2-dicloroetano é proveniente da reação de cloração direta do eteno e/ou da oxicloração do eteno. Os hidrocarbonetos alifáticos e os aromáticos podem ser atribuídos à etapa de pirólise do EDC para formar o MVC, bem como podem ser impurezas do processo de obtenção do eteno. O perfil de abundância dos contaminantes (**Figura 30**) mostra o 1,2-dicloroetano com a maior abundância relativa média (5-44%), possivelmente, por ser um hidrocarboneto clorado tal como o MVC, e ser difícil a sua remoção completa, mesmo após as sucessivas etapas de purificação do MVC. O estireno

que teve a segunda maior abundância relativa média (11-50%) pode ter sido gerado no processo de pirólise a partir de reações radicalares envolvendo hidrocarbonetos aromáticos e o eteno, bem como é possível ser também uma impureza proveniente do eteno. O aromático C6 que teve a terceira maior abundancia relativa média (1-25%) pode ter sido formado a partir da cicloadição do etileno com 1,3-butadieno seguida de desidrogenações e o 1-octanol que mostrou abundância relativa média (1-19%) pode ter sido produzido tanto na pirólise do EDC quanto na reação de oxicloração do eteno. Além desses, mostraram as maiores abundâncias relativas médias o tolueno (1-16%), etilbenzeno (1-5%), naftaleno (1-6%), p-xileno (1-5%) e o-xileno (0,1-2,5) os quais podem ter sido gerados na pirólise do EDC, mas se encontram com abundâncias relativas médias menores, visto que a maior parte deles pode ter sido removida junto com o EDC em uma das etapas de purificação do MVC. O fenol e 1-octanol possivelmente, são produzidos na oxicloração do eteno, bem como podem ter sido gerados na etapa de neutralização do HCl residual, presente no MVC, com soda cáustica. Os álcoois podem ter efeito benéfico na polimerização do MVC, visto que eles atuam como dispersantes e antiespumantes.

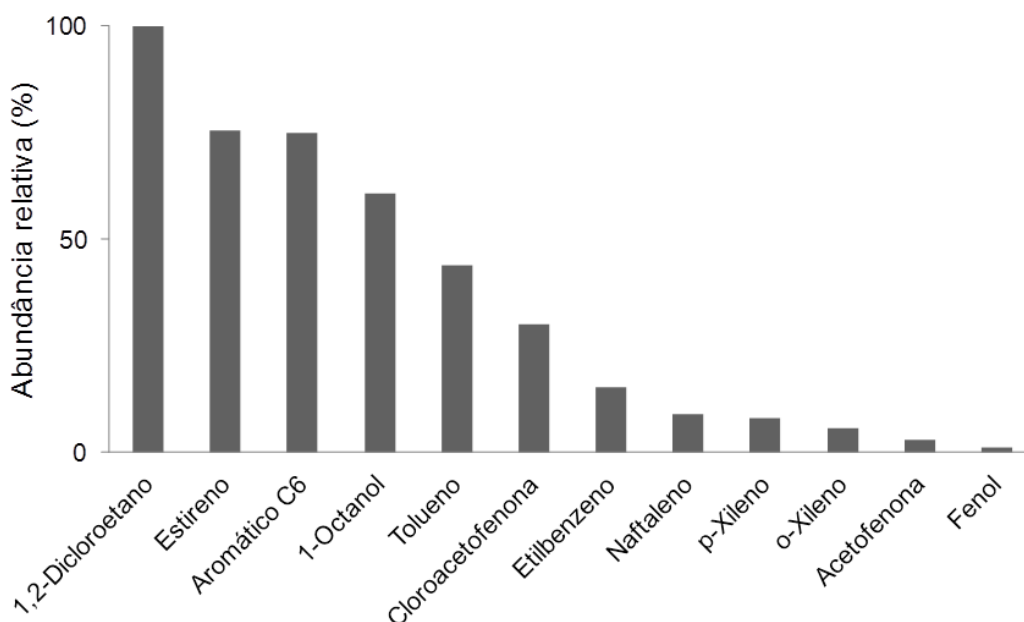


Figura 30. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC virgem.

4.3.2 Contaminantes do MVC na esfera de armazenamento

O MVC, após ser separado do EDC por destilação, passa por uma etapa de neutralização do HCl residual com soda cáustica e recebe o antipolimerizante irganox 245, sendo armazenado na esfera. Foram identificados nesse ponto treze substâncias como contaminantes. Um cromatograma GC-MS característico desse ponto é mostrado na **Figura 31**. Em todas as amostras analisadas foram identificados como contaminantes triclorometano (1), aromático C6 (2), 1,2-dicloroetano (3), tolueno (4), o-xileno (5), p-xileno (6), etilbenzeno (7), estireno (8), 1-octanol (9), acetofenona (10), fenol (11), cloroacetofenona (12) e naftaleno (13).

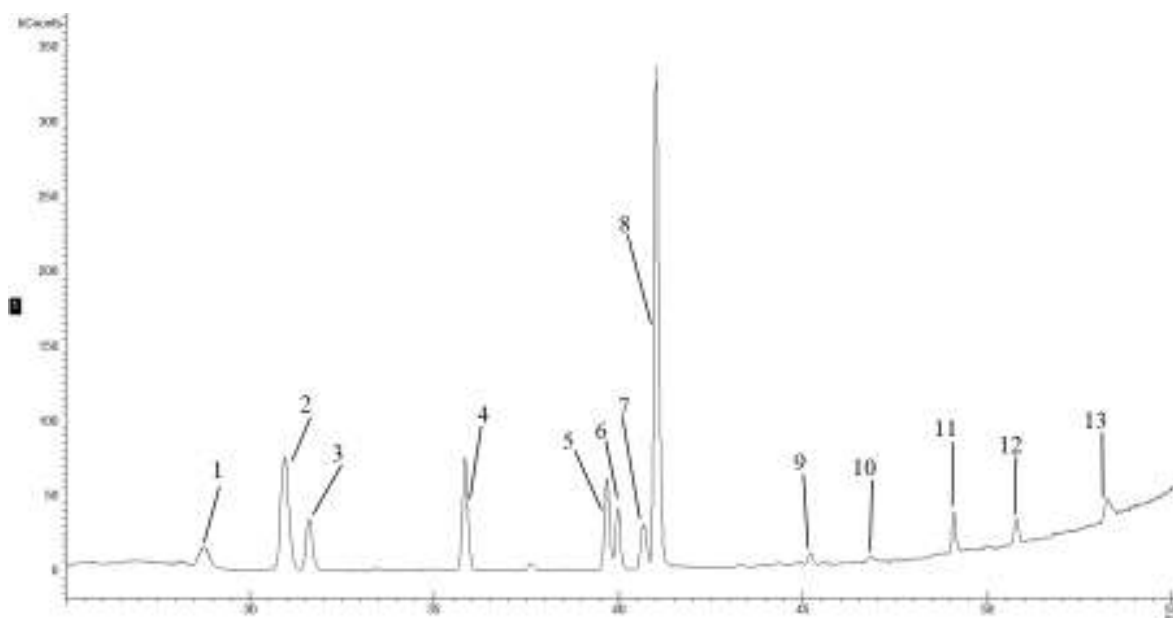


Figura 31. Cromatograma GC-MS característico do MVC armazenado na esfera.

O perfil de abundância (**Figura 32**) mostra que os três contaminantes com a maior abundância relativa média foram: estireno (1-44%), tolueno (11-30%) e aromático C6 (17-25%). De modo geral, os hidrocarbonetos aromáticos, p-xileno (4-24%), o-xileno (4-23%), etilbenzeno (3-9%) e naftaleno (2-19%) tiveram as maiores abundâncias relativas médias indicando que eles estão correlacionados, sendo provenientes do mesmo processo ou fonte, seja ela o etileno, a reação de oxicloração, ou a reação de pirólise do EDC. Considerando que o MVC da esfera é especificado quanto aos seus contaminantes orgânicos antes de ser enviado

para a polimerização, é importante chamar atenção que o estireno é relatado na literatura como sendo um forte inibidor de polimerização do MVC [14,15].

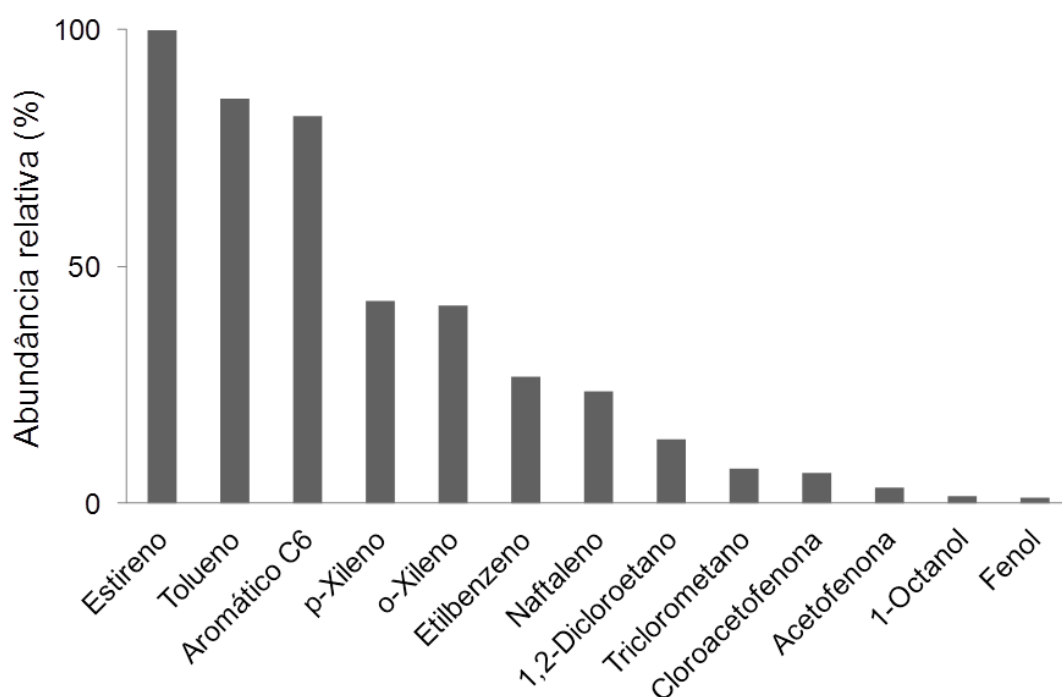


Figura 32. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC armazenado na esfera.

O tempo de armazenamento do MVC na esfera pode favorecer a ocorrência de reações envolvendo os possíveis contaminantes presentes, o próprio monômero e o antipolimerizante irganox 245. A estrutura do mesmo é mostrada na **Figura 33**.

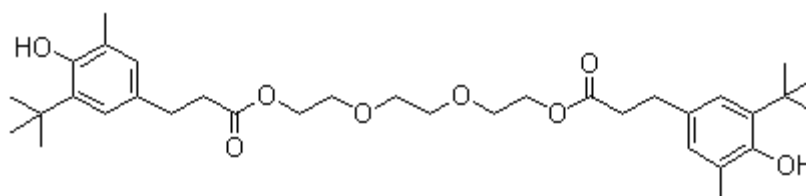


Figura 33. Estrutura molecular do antipolimerizante irganox 245 [trietilenoglicol bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionato].

4.3.3 Contaminantes do MVC no reator de polimerização.

O MVC temporariamente armazenado na esfera, ao ser liberado recebe a adição de MVC recuperado e é enviado para os reatores de polimerização. Um cromatograma GC-MS característico do MVC da esfera é mostrado na **Figura 34**. Foram identificadas doze substâncias como contaminantes do MVC, em todas as amostras analisadas, sendo eles o 1,3-butadieno (1), aromático C6 (2), 1,2-dicloroetano (3), tolueno (4), o-xileno (5), p-xileno (6), etilbenzeno (7), estireno (8), 1-octanol (9), benzaldeído (10), fenol (11) e naftaleno (12).

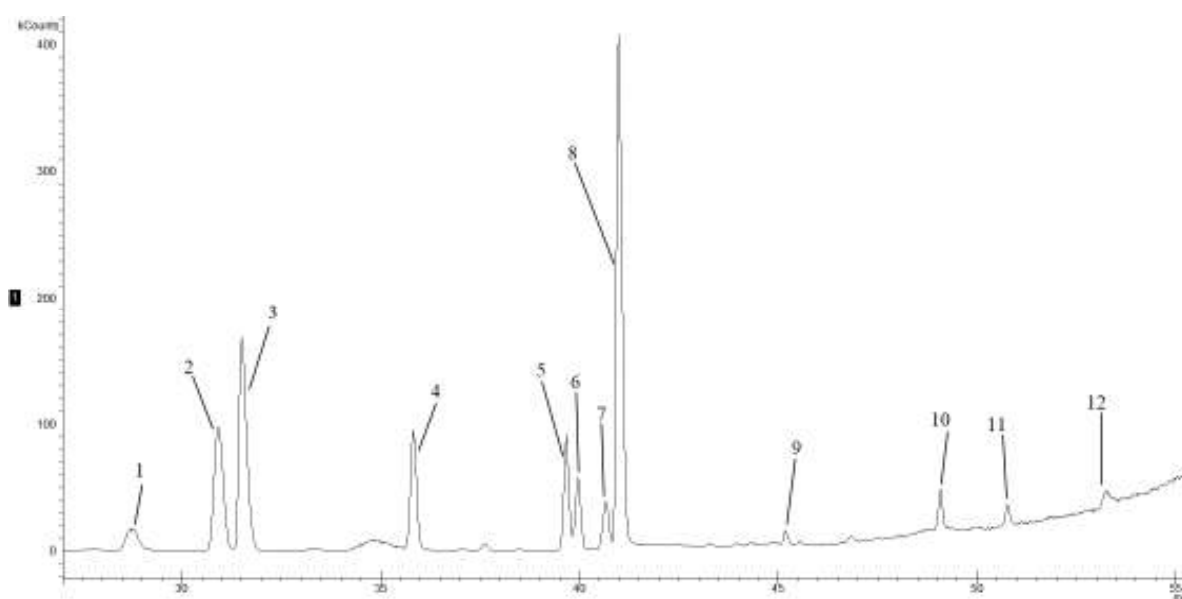


Figura 34. Cromatograma GC-MS característico do MVC na entrada dos reatores de polimerização.

Cabe destacar a presença de 1,3-butadieno e benzaldeído que podem ser provenientes do MVC recuperado, o qual é adicionado ao MVC virgem da esfera.

O perfil de abundância relativa média dos contaminantes das amostras desse ponto (**Figura 35**) foi semelhante ao observado no MVC da esfera visto que, ambas as amostras contiveram hidrocarbonetos aromáticos com as maiores abundâncias relativas médias, sendo os principais contaminantes, estireno (18-28), aromático C6 (14-53%), etilbenzeno (2-15%) e tolueno (7-10%). Porém, é importante destacar a presença de 1,3-butadieno (0,1-4%) e benzaldeído (0,1-

2%) que não tinham sido identificados nas amostras da esfera. É possível que sejam provenientes do MVC recuperado, o qual é misturado ao MVC virgem antes desse ponto. É importante destacar que o 1,3-butadieno, que não tinha sido identificado no MVC virgem e armazenado na esfera, tem sido relatado como forte inibidor de polimerização do MVC [14,15].

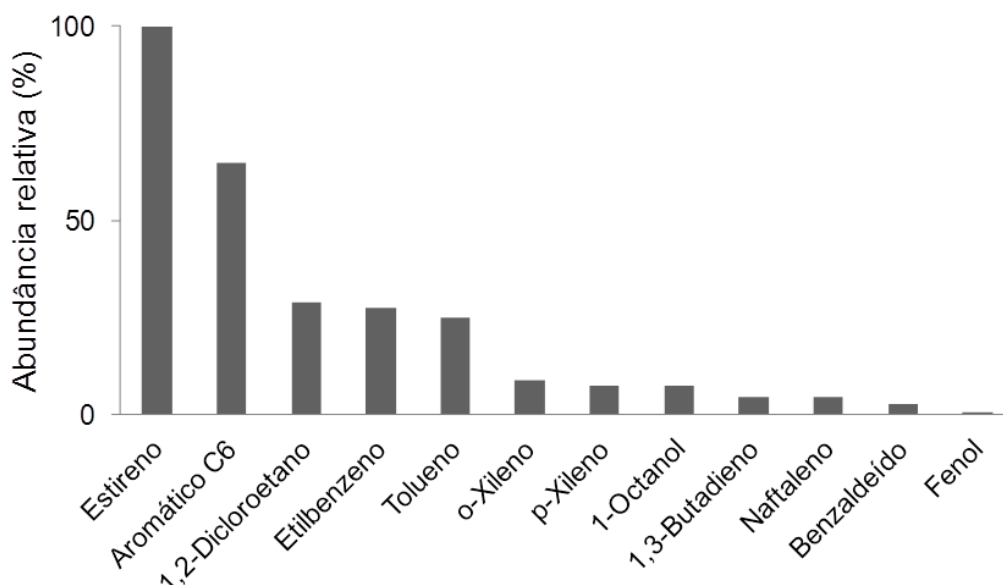


Figura 35. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC na entrada dos reatores de polimerização.

4.3.4 Contaminantes do MVC recuperado

Após a polimerização, o MVC não reagido é recuperado e passa por destilação para remoção dos aditivos de polimerização. Um cromatograma GC-MS característico do MVC recuperado é mostrado na **Figura 36**. Foram identificadas dezesseis substâncias presentes como contaminantes, em todas as amostras analisadas, sendo elas: 1,3-butadieno (1), aromático C6 (2), 2,4-hexadieno (3), tolueno (4), 1-octanol (5), o-xileno (6), p-xileno (7), etilbenzeno (8), estireno (9), 1,4-diclorobenzeno (10), propenilbenzeno (11), acetofenona (12), propilbenzeno (13), fenol (14), cloroacetofenona (15) e naftaleno (16).

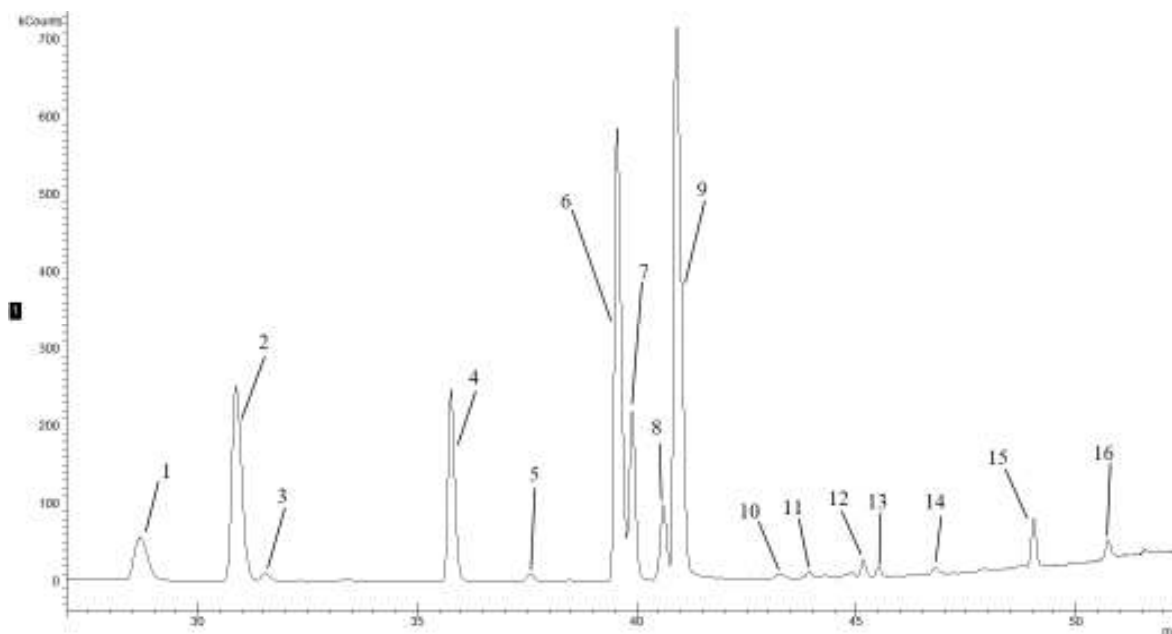


Figura 36. Cromatograma GC-MS característico do MVC recuperado.

Os contaminantes com as maiores abundâncias relativas médias foram: aromático C6 (15-26%), estireno (11-39%), etilbenzeno (14-25%), tolueno (10-21%) e 1,3-butadieno (1-16%). Além desses, estavam presentes alguns contaminantes que não tinham sido identificados nas amostras anteriores, tais como o 2,4-hexadieno, 1,4-diclorobenzeno, propenilbenzeno e propilbenzeno, embora suas abundâncias relativas sejam baixas. Esses contaminantes novos podem ser provenientes de reações radiculares entre espécies formadas a partir dos aditivos de polimerização ou suas impurezas no meio reacional. Além do estireno e 1,3-butadieno que já foram citados como inibidores fortes, o 2,4-hexadieno tem sido relatado na literatura como inibidor fraco da polimerização do MVC.

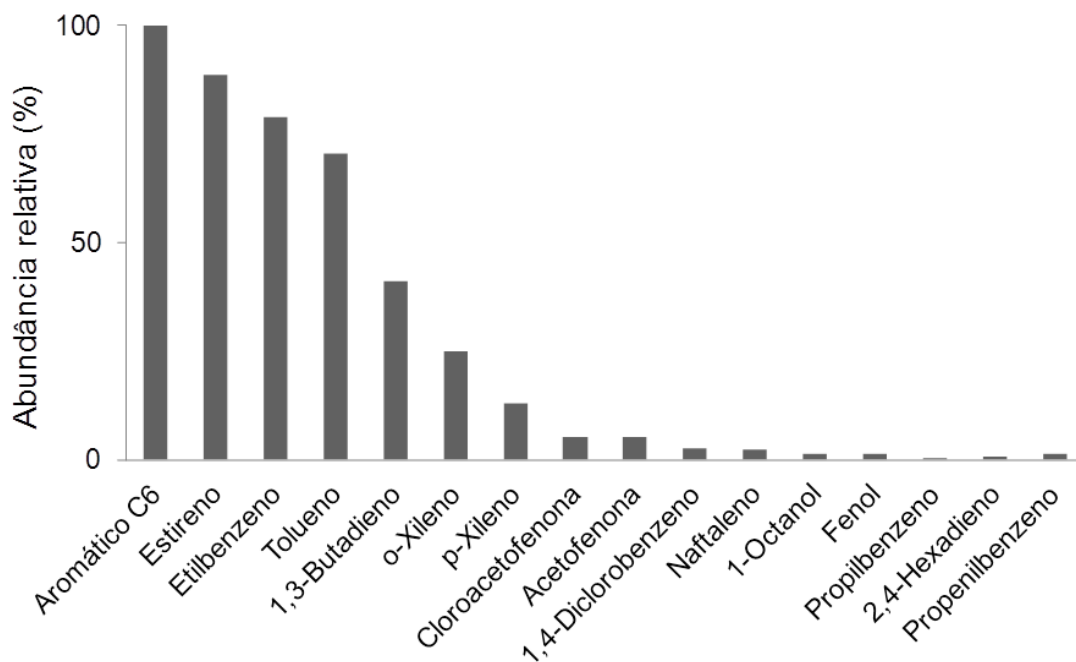


Figura 37. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC recuperado.

Após as análises de amostras de MVC de diferentes pontos do processo e a identificação dos seus principais contaminantes, são pertinentes as seguintes considerações: a reação de cloração direta e a reação de oxicloração para obtenção do EDC, além da pirólise do EDC a MVC, são etapas importantes para a produção de contaminantes do MVC, visto que dos dezenove contaminantes identificados em todos os pontos, doze foram encontrados já no MVC virgem. Além disso, a etapa de separação de MVC/EDC por destilação não é suficiente para a remoção completa dos contaminantes, visto que todos os contaminantes identificados no MVC recém-produzido também foram identificados no MVC armazenado na esfera. Os contaminantes identificados em todos os pontos do processo podem ser comparados como mostrado na **Tabela 27**.

Tabela 27. Contaminantes do MVC em diferentes etapas do processo.

Contaminante	MVC virgem	Esfera de armazenamento	Entrada do reator	MVC recuperado
1,3-Butadieno			x	x
Aromático C6	x	x	x	x
2,4-Hexadieno				x
Tolueno	x	x	x	x
1-Octanol	x	x	x	x
Etilbenzeno	x	x	x	x
o-Xileno	x	x	x	x
p-Xileno	x	x	x	x
Estireno	x	x	x	x
Propilbenzeno				x
1,4-Diclorobenzeno				x
Cloroacetofenona	x	x		x
Propenilbenzeno				x
Fenol	x	x	x	x
Acetofenona	x	x		x
Naftaleno	x	x	x	x
1,2-Dicloroetano	x	x	x	
Triclorometano		x		
Benzaldeído			x	

O MVC recuperado contém praticamente todos os contaminantes identificados. A mistura do MVC virgem com o recuperado (entrada do reator de polimerização) possui também grande número de contaminantes. Porém, alguns contaminantes que foram identificados no recuperado não aparecem na mistura, provavelmente, devido ao efeito de diluição, visto que a proporção de recuperado varia até 20% e as amostras foram coletadas em diferentes épocas. Os contaminantes que foram encontrados nas etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação do MVC são mostrados na **Figura 38**.

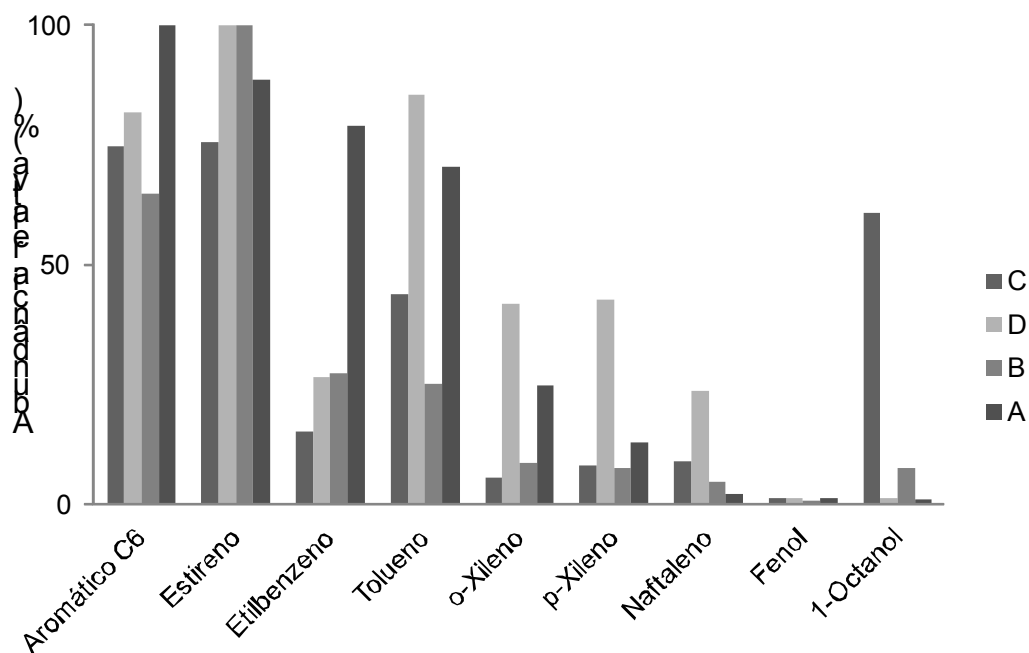


Figura 38. Perfil de abundância relativa média dos contaminantes do MVC em diferentes etapas do seu processo de obtenção, armazenamento e recuperação. C (MVC virgem); D (armazenado na esfera); B (reator de polimerização); A (recuperado).

Dentre os oito contaminantes identificados como comuns a todas as amostras, sete são hidrocarbonetos aromáticos e um é o fenol. O fenol tem sido relatado como antipolimerizante para a polimerização do MVC, podendo ser importante na etapa de armazenamento. Os resultados corresponderam aos contaminantes identificados em amostras coletadas em diferentes épocas, sendo obtidas de diferentes bateladas em um processo que é influenciado por muitas variáveis, tais como matéria-prima e variações de condições de operação de equipamentos industriais, principalmente, temperatura e pressão dos reatores de cloração direta, oxicloração e polimerização, apenas para citar algumas variações.

4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO MONÔMERO CLORETO DE VINILA PROVENIENTE DE DIFERENTES PONTOS DO PROCESSO.

O MVC é usado nos processos industriais de produção do policloreto de vinila (PVC). Sendo a matéria-prima principal, o controle da sua pureza é importante para a qualidade do produto final e o controle do processo. A Análise de Componentes Principais (PCA) é um recurso estatístico exploratório que permite verificar a existência ou não de relações e agrupamentos entre amostras. Desde que o MVC usado na síntese do PVC pode vir de diferentes pontos da planta, foi aplicada a PCA para identificar as principais substâncias responsáveis pelos agrupamentos das amostras de MVC, permitindo assim verificar desvios na composição dessa matéria-prima.

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi feita no *Statistica 7.0* utilizando-se um conjunto de dados correspondente à área dos picos de dezenove compostos nos cromatogramas de dezoito amostras. Os contaminantes do MVC foram considerados como variáveis e as amostras foram consideradas os casos da análise exploratória. Aplicando-se uma matriz de correlação aos dados foram obtidos novos eixos (componentes) gerados pela PCA os quais têm diferentes direções e vetores característicos no espaço amostral do conjunto de dados de modo que é possível visualizar a porcentagem de variação explicada pelas componentes principais no gráfico *Scree Plot* (**Figura 39**) onde o eixo das ordenadas representa os autovalores (valor das componentes principais) e o eixo das abscissas o número de autovalores. Em ordem decrescente, as duas primeiras componentes principais, explicam 61,3% da variância total, sendo elas suficientes para explicar satisfatoriamente a maioria das variações observadas nas amostras.

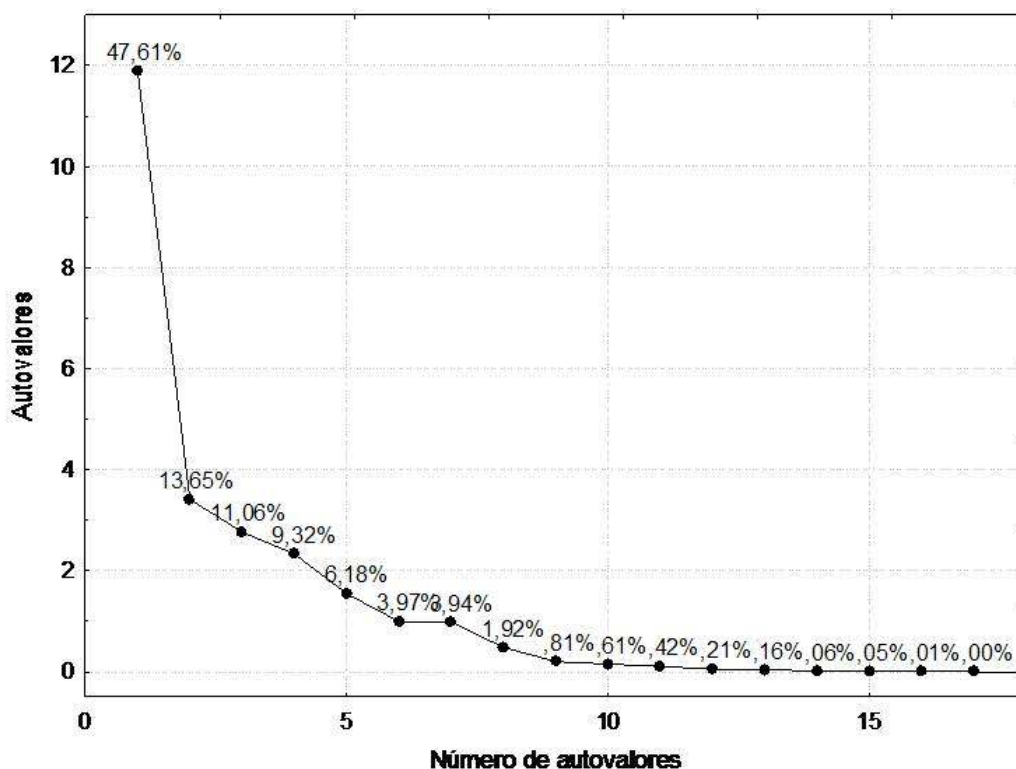


Figura 39. Gráfico da porcentagem de variação das componentes principais.

Os valores dos vetores característicos (autovetores) das variáveis (contaminantes) nas duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) a qual é composta pela combinação linear dessas variáveis são mostrados na **Tabela 28**. Os maiores pesos dos contaminantes na componente PC1 são atribuídos a onze compostos correlacionados positivamente (autovetores positivos) sendo sete hidrocarbonetos aromáticos, 1,3-butadieno, 1,4-diclorobenzeno, acetofenona e fenol. Esses contaminantes estiveram correlacionados nas amostras de MVC recuperado diferenciando-a dos outros pontos. Por outro lado, a componente PC2 tem a maior contribuição dos contaminantes 1-octanol, cloroacetofenona, naftaleno, 1,1,2-tricloroetano e 1,2-dicloroetano correlacionados negativamente nas amostras do MVC virgem, além da contribuição de 2,4-hexadieno e propenilbenzeno correlacionados positivamente nas amostras de misturas do MVC virgem com o recuperado.

Tabela 28. Valores dos autovetores dos contaminantes do MVC nas componentes principais (PC1 e PC2).

Contaminantes	PC1	PC2
1,3-Butadieno	0,890669	-0,006205
Aromático C6	0,953015	-0,137901
2,4-Hexadieno	0,136422	0,355670
Tolueno	0,966477	-0,102074
1-Octanol	-0,149352	-0,889939
Clorobenzeno	0,022454	-0,236484
Etilbenzeno	0,939828	0,149308
o-Xileno	0,971485	0,173537
p-Xileno	0,950436	0,074488
Estireno	0,728337	0,132614
Propilbenzeno	0,910421	0,218123
1,4-Diclorobenzeno	0,959999	0,008508
Cloroacetofenona	0,240016	-0,820636
Propenilbenzeno	0,084560	0,480562
Fenol	0,966933	-0,122916
Acetofenona	0,854603	-0,018496
Naftaleno	0,017220	-0,777111
Benzaldeido	-0,101731	0,373995
1,2-Dicloroetano	0,788003	-0,248392
1,1,2-Tricloroetano	0,874002	-0,054385
Ácido benzóico	0,760503	0,090129
Acenafteno	0,598682	0,237937
Diclorometano	-0,184257	0,539795
Triclorometano	-0,270881	0,411941
Tridecano	-0,213513	0,177202

No gráfico dos escores das amostras pode ser visualizada a discriminação em três grupos distintos (**Figura 40**). No agrupamento I encontram-se as amostras com os escores positivos na PC1; no agrupamento II e no agrupamento III as amostras com escores negativos na PC1. Por outro lado, a PC2 discriminou o agrupamento II com amostras de escores negativos do agrupamento III com as amostras de escores positivos. A maior discriminação foi verificada entre as amostras de MVC recuperado após a polimerização (A, agrupamento I) daquelas amostras do MVC virgem (C, agrupamento II) e misturas de MVC virgem com

recuperado (B e D, agrupamento III) ao longo da PC1 que explica 47,61% da variância total. Por outro lado, as amostras de MVC virgem e as misturas com o recuperado se diferenciaram com menor variabilidade ao longo da PC2 que explica 13,65% da variância total. Essas duas primeiras componentes (PC1 e PC2) explicam juntas 61,3% da variância total das amostras do processo do MVC, provenientes de diferentes etapas.

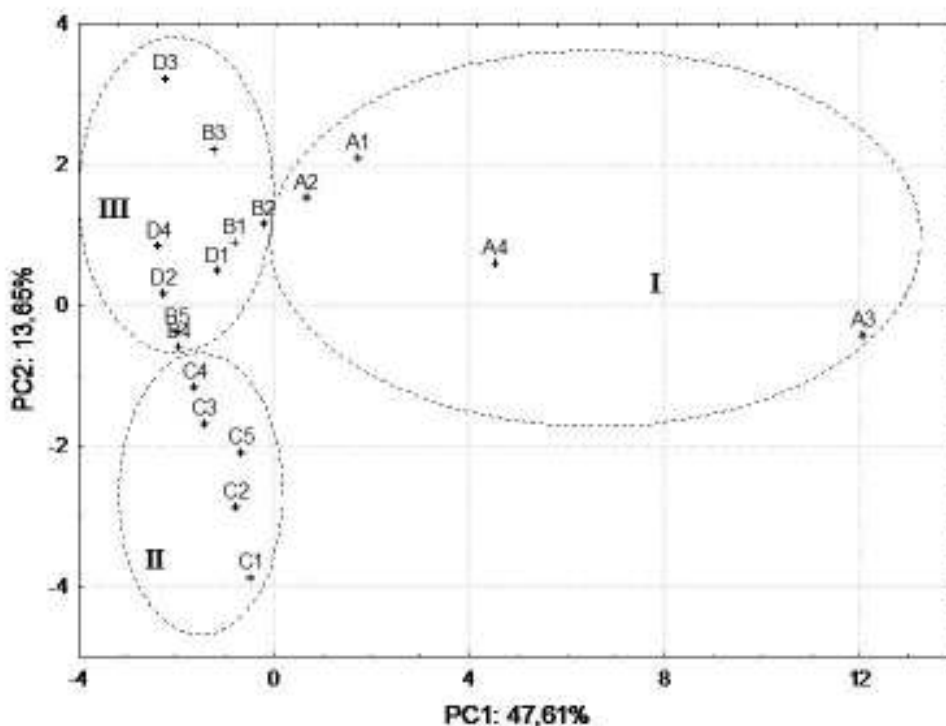


Figura 40. Análise de Componentes Principais (PC1 x PC2) das amostras de MVC provenientes de diferentes etapas do processo.

O gráfico de escores dos contaminantes do MVC mostra aqueles contaminantes que estiveram correlacionados entre si e que contribuíram para explicar a discriminação dos agrupamentos e a variabilidade das amostras do processo. Como pode ser visto na **Figura 41**, quatorze contaminantes com os vetores característicos localizados no 1º e 4º quadrantes, correlacionados positivamente na PC1, contribuíram para a discriminação das amostras do MVC recuperado sendo que onze deles possuem os maiores pesos nessas amostras (agrupamento I). Por outro lado, triclorometano, diclorometano, benzaldeído, tridecano e 1-octanol com os vetores característicos localizados no 2º e 3º

quadrantes, correlacionados negativamente na PC1, possuem os maiores pesos nas amostras do MVC virgem e nas misturas com o recuperado. Naftaleno, clorobenzeno e propenilbenzeno têm a menor contribuição na discriminação do conjunto de amostras entre todos os contaminantes, visto que seus vetores característicos estão localizados praticamente sobre a origem de PC1. Na componente PC2 podem ser visualizados mais claramente os contaminantes que contribuíram para a discriminação das amostras de MVC virgem (naftaleno, 1-octanol, clorobenzeno e cloroacetofenona), bem como os contaminantes que contribuíram para a discriminação das amostras de MVC armazenado na esfera e na entrada do reator de polimerização (diclorometano, triclorometano, 2,4-hexadieno, benzaldeído, propenilbenzeno e tridecano). A identificação dos principais contaminantes responsáveis pela discriminação das amostras é fundamental no controle da pureza do MVC, visto que eles podem indicar as etapas do processo que precisam ser controladas visando a redução ou eliminação desses contaminantes.

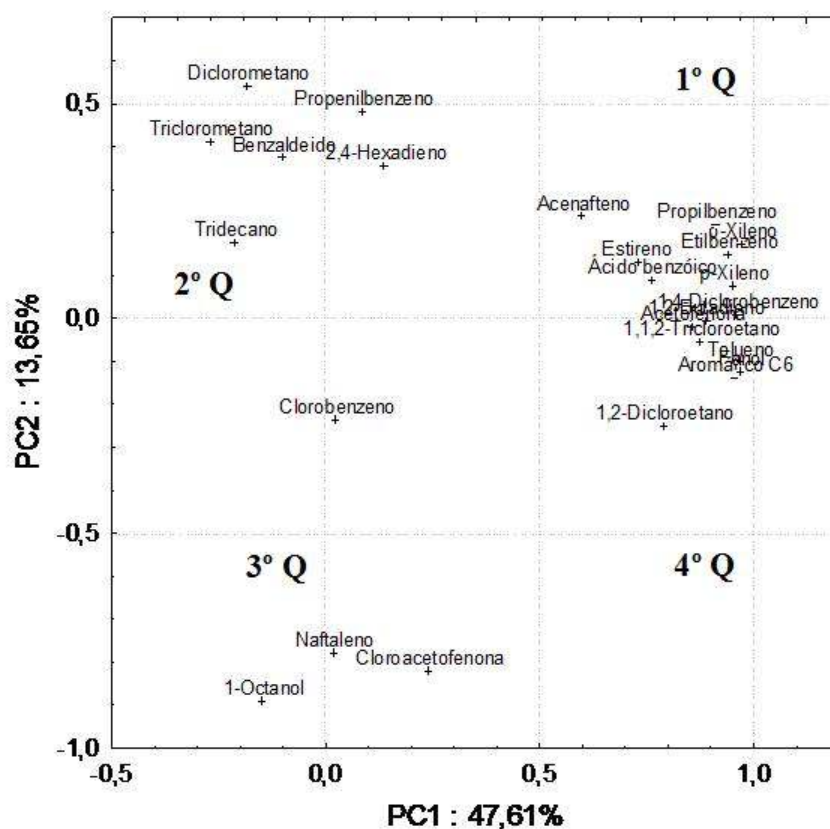


Figura 41. Análise de Componentes Principais (PC1 x PC2) dos contaminantes do MVC identificados nas amostras do processo.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram desenvolvidos dois métodos de pré-concentração dos contaminantes do monômero cloreto de vinila, por adsorção nos adsorventes Tenax-TA e Tenax-TA/Carboxen1000/CarbosieveSIII, como já esperado. Além disso, foram desenvolvidos dois métodos para a dessorção térmica dos contaminantes retidos nos adsorventes, seguida de análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (TD-GC-MS). A otimização desses métodos foi realizada através de planejamento fatorial de experimentos, sendo utilizado o fatorial completo, na adsorção, e o fatorial fracionário na dessorção térmica. A utilização de planejamento fatorial tornou o desenvolvimento dos métodos mais rápido, visto que possibilitou a redução do número total de experimentos, bem como tornou os métodos mais confiáveis, na medida em que os efeitos das interações das variáveis foram considerados.

Os métodos otimizados foram utilizados na identificação dos contaminantes do MVC nas etapas do processo de obtenção, armazenamento e recuperação do monômero, correspondendo a quatro pontos distintos de coleta das amostras. Foram identificadas ao todo dezenove substâncias dentre as quais hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, organoclorados, alcoóis, fenóis e fenonas. Destas, doze estavam presentes no MVC virgem, treze no MVC da esfera de armazenamento, doze no MVC da entrada dos reatores de polimerização e dezesseis no MVC recuperado. Os contaminantes com maiores concentrações relativas em diferentes pontos do processo foram o estireno, aromático C6, tolueno, naftaleno, 1-octanol e 1,3-butadieno. Destes, estireno e 1,3-butadieno têm sido relatados na literatura como sendo fortes inibidores de polimerização para o MVC. Por outro lado, dos oito contaminantes identificados como comuns a todas as amostras, sete são hidrocarbonetos aromáticos e um é o fenol. Sendo assim, também é possível que esses contaminantes sejam provenientes do etileno. Essa matéria-prima também poderia ser analisada a fim de tentar verificar a sua importância como fonte de contaminantes orgânicos.

Através da análise de componentes principais foi possível comprovar que há diferenças no MVC, a depender do ponto do processo de onde ele é captado. Além disso, foi possível classificar as amostras de MVC, provenientes de

diferentes pontos do processo, em três agrupamentos distintos, bem como identificar em cada agrupamento os principais contaminantes responsáveis pelas diferenciações. Considerando que o controle da pureza do MVC é fundamental para a qualidade do PVC, é possível realizar experimentos em escala de laboratório com o MVC de cada ponto e verificar a influencia dos contaminantes sobre as propriedades do PVC produzido. Por fim, com essas informações podem-se buscar estratégias para a eliminação ou redução dos contaminantes responsáveis pelas alterações nas propriedades do PVC.

4.6 REFERÊNCIAS

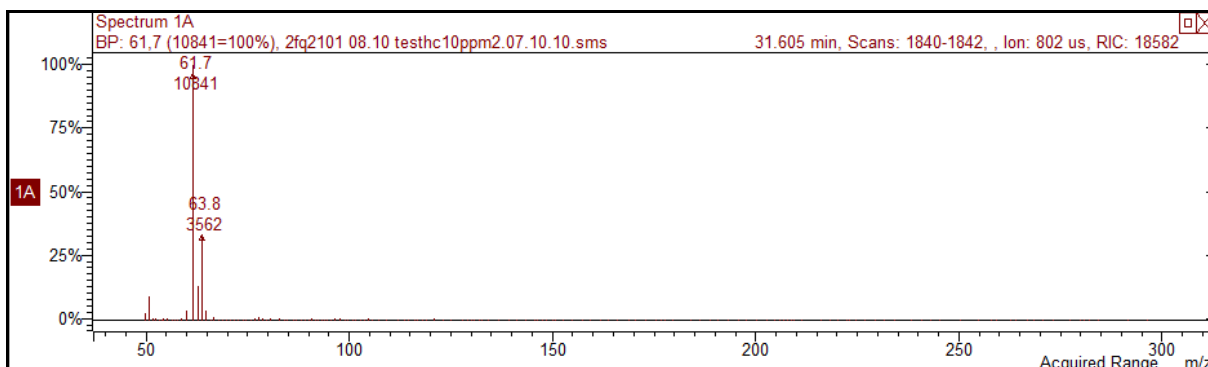
- [1] www.institutodopvc.org.br, acessado em janeiro de 2013.
- [2] <http://www.plastico.com.br>, acessado em janeiro de 2013.
- [3] Rodolfo Jr., A., Nunes, L.R., Ormanji, W., Hage Jr, E., Agnelli, J.A.M. e Pessan, L.A., Tecnologia do PVC, 2ª Ed., Pro Editores e Braskem, 2006.
- [4] Warren T. Piver, Environmental Health Perspective. 17, 227-236, 1976.
- [5] www.pvc.org, acessado em janeiro de 2013.
- [6] Y. Saeki, T. Emura, Technical progresses for PVC production. Progress in Polymer Science. 27, 2055–2131, 2002.
- [7] A.R. Tacidelli *et al.* Chemical Engineering and Processing, 48, 485–492, 2009.
- [8] A.H. Alexopoulos, C. Kiparissides. Chemical Engineering Science. 62, 3970 – 3983, 2007.
- [9] J.M. Pinto, R. Giudici. Chemical Engineering Science, 56, 1021-1028, 2001.
- [10] Abdel-Alim A.H, Hamielec A.E. Jornal Applied Polymer Science, 16, 782, 1973.
- [11] K. Endo. Progress in Polymer Science. 27, 2021–2054, 2002.
- [12] Lakshmanan, A. Biegler, L.T. Computers chemical Engineering. 21, 785-790, 1997.
- [13] V.I. Zegel'man, V.A. Titova, V.Y. Kolesnikov, S.I. Miroshnichenko e V.A. Popov. Polymer Science U.S.S.R. 27 (4), 882-890, 1985.
- [14] Wilkes, C.E. Summers, J.W. Daniels, C.A. PVC handbook. Hanser Gardner publications, inc. USA. 727 p.
- [15] Camel, V. Caude, M. Journal of Chromatography A. 710, 3-19, 1995.
- [16] Cruz, L.P.S. Campos, V.P. Química Nova. 31 (5), 1180-1189, 2008.
- [17] Rocha, J.C. Rosa, A.H. Cardoso, A.A. Introdução à Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- [18] Pio, C.A. Cerqueira, M.A. Castro, L.M. Salgueiro, M.L. Atmospheric Environment. 30, 3115, 1996.
- [19] Persson, C. Leck, C. Analytical Chemistry. 66, 983, 1994.
- [20] Geng, A.C. Chen, Z.L. Siu, G.G. Analytica Chimica Acta. 257, 99-104, 1992.
- [21] Namiesnik, J. Talanta. 35, 567-577, 1988.

- [22] Netz, P.A. e Ortega, G.G. Fundamentos de físico-química: Uma abordagem para ciências farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- [23] Bahrami, A.R. Mohammad Fam, I. Donaldson, J. International Journal of Environment Science & Technology. 1 (3), 165-169, 2004.
- [24] Kuntasal, O. O. *et al.* Journal Chromatography A. 1099, 43–54, 2005.
- [25] Gallego, E. *et al.* Talanta. 81, 916–924, 2010.
- [26] Nunez, A.J. Gonzalez L.F. Janak, J. Journal Chromatography. 3 (10) 127-162, 1984.
- [27] A. Kroupa *et al.* J. Chromatography A. 1038, 215–223, 2004.
- [28] Hanson, R.L. *et al.* Environmental Science & Technology. 15 (6), 701-705, 1981.
- [29] Yamamoto, N. *et al.* Journal Chromatography A. 819, 177 –186, 1998.
- [30] Pfannkoch, E.A. Whitecavage, J.A. Christenson, J. Gerstel, Inc., 701. Digital Drive, Suite J, Linthicum, MD 21090, USA.
- [31] M. Bates *et al.* Atmospheric Environment. 42, 6144–6151, 2008.
- [32] Menezes Filho, Adalberto. Desenvolvimento, validação e aplicação de metodologias para determinação de resíduos de agrotóxicos em manga por SPME-GC-MS e SPME-HPLC-UV-Vis. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- [33] Lopes, W.A. da Rocha, G.O. Pereira, P.A.P. Oliveira, F.S. Carvalho, L.S. Bahia, N. de C. Conceição, dos Santos, L. de Andrade, J. B. Journal Separation Science. 31, 1787-1796, 2008.
- [34] Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 4ª ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2010.
- [35] Teófilo, R.F. e Ferreira, M.M.C. Química Nova. 29 (2), 338-350, 2006.
- [36] Lyra *et al.* Química Nova. 33 (7) 1594-1597, 2010.
- [37] Arruda *et al.* Química Nova. 34 (5), 819-824, 2011.

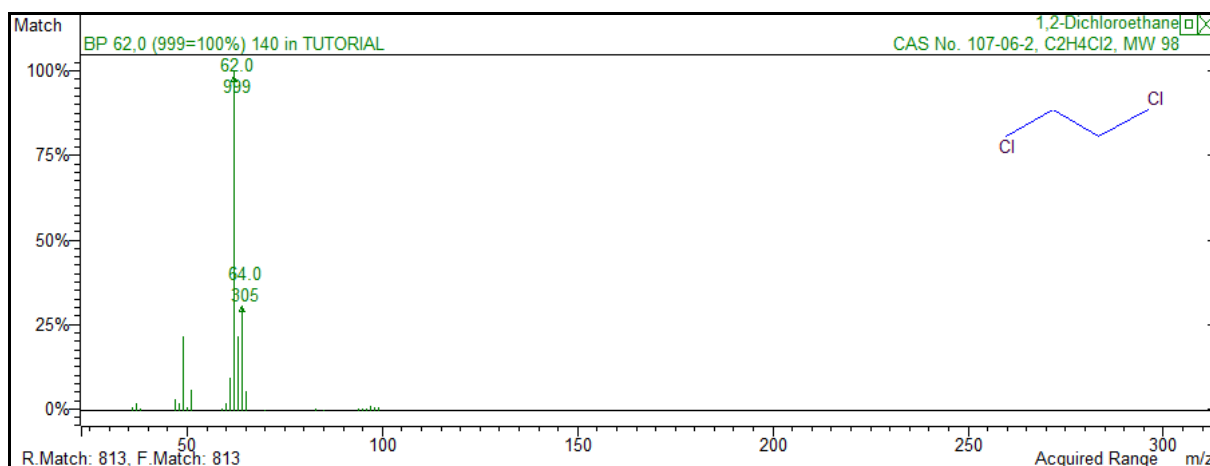
ANEXOS

COMPOSTOS CLORADOS

1,2-dicloroetano:

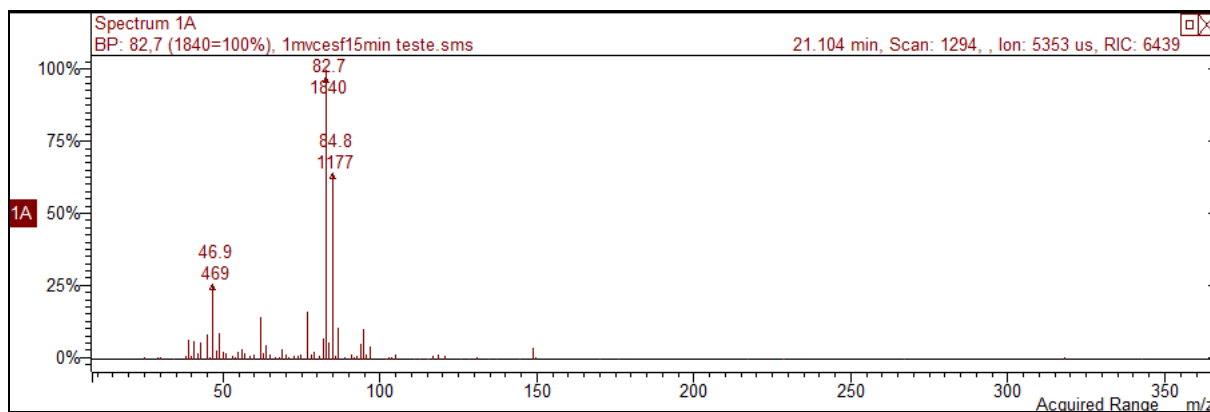


Espectro de massas do 1,2-dicloroetano obtido no 200-MS Varian.

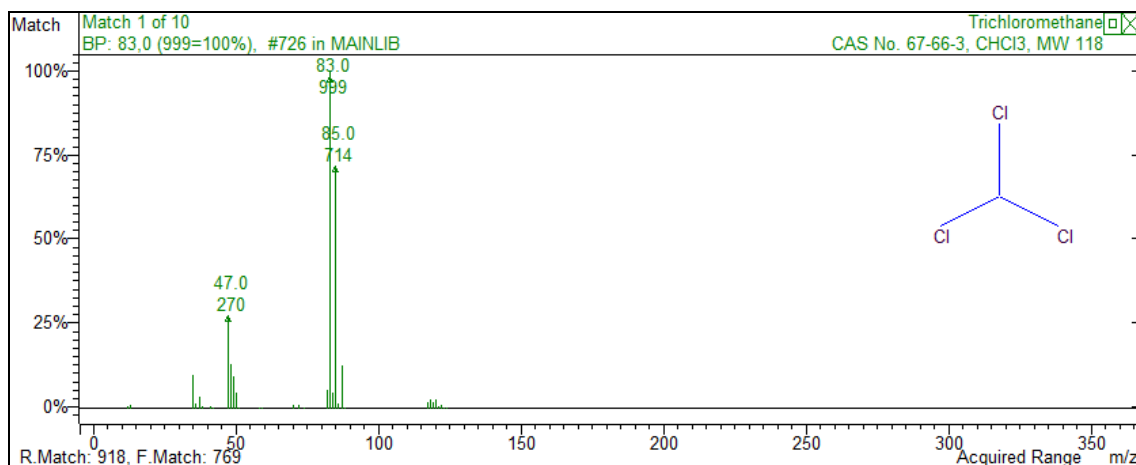


Espectro de massas do 1,2-dicloroetano identificado pela NIST.

Triclorometano:

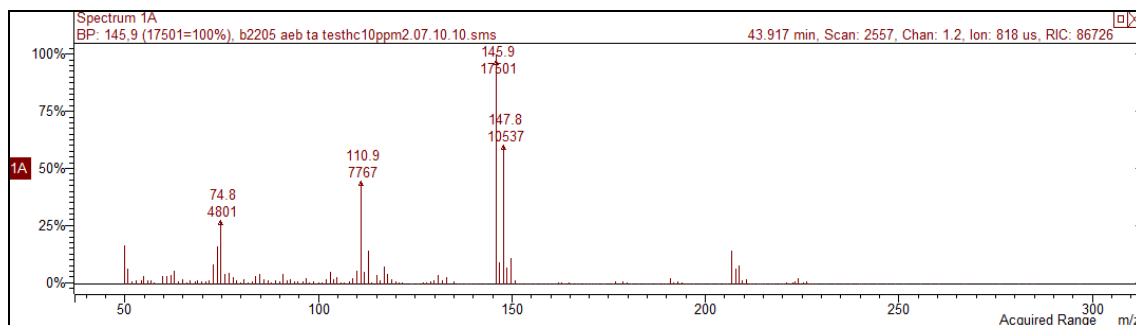


Espectro de massas do triclorometano obtido no 200-MS Varian.

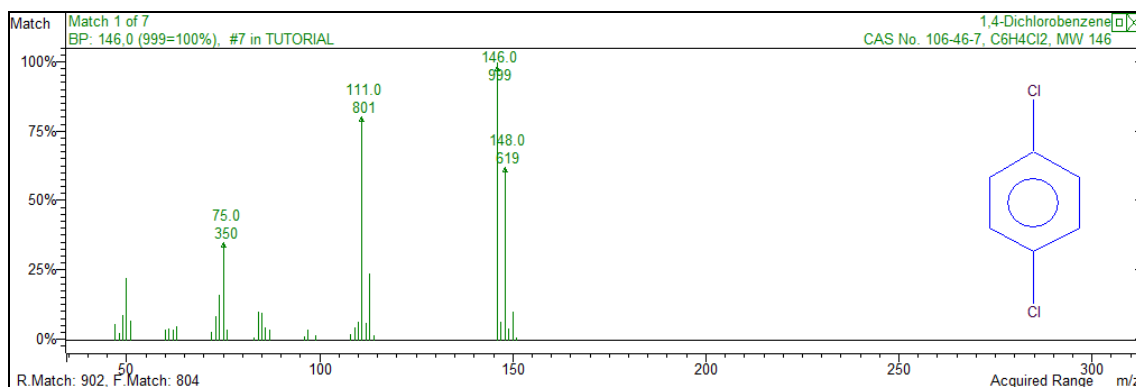


Espectro de massas do triclorometano identificado pela NIST.

1,4-diclorobenzeno:



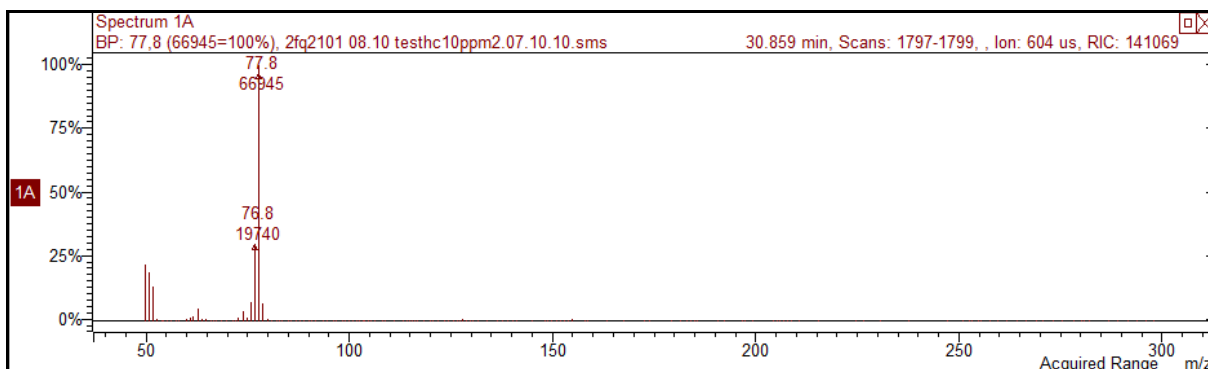
Espectro de massas do 1,4-diclorobenzeno obtido no 200-MS Varian.



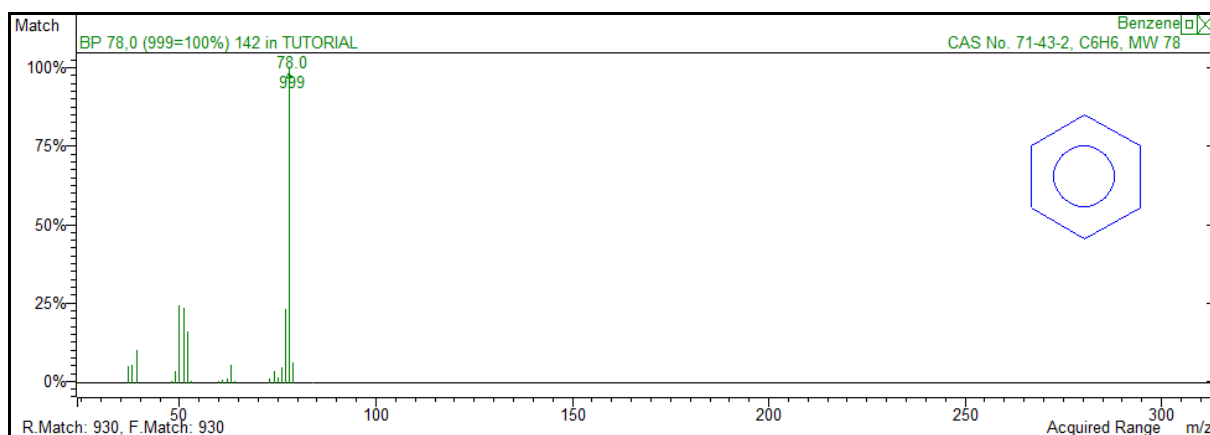
Espectro de massas do 1,4-diclorobenzeno identificado pela NIST.

HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS

Aromático C6

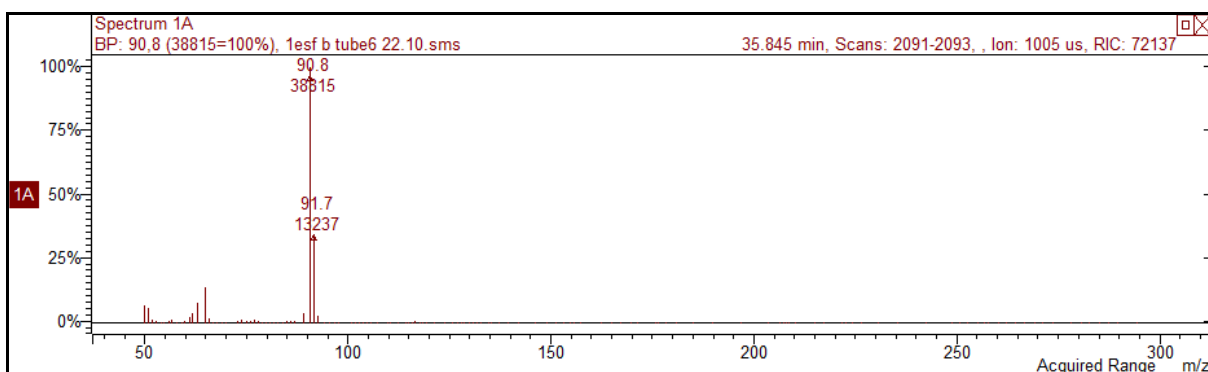


Espectro de massas do aromático C6 obtido no 200-MS Varian.

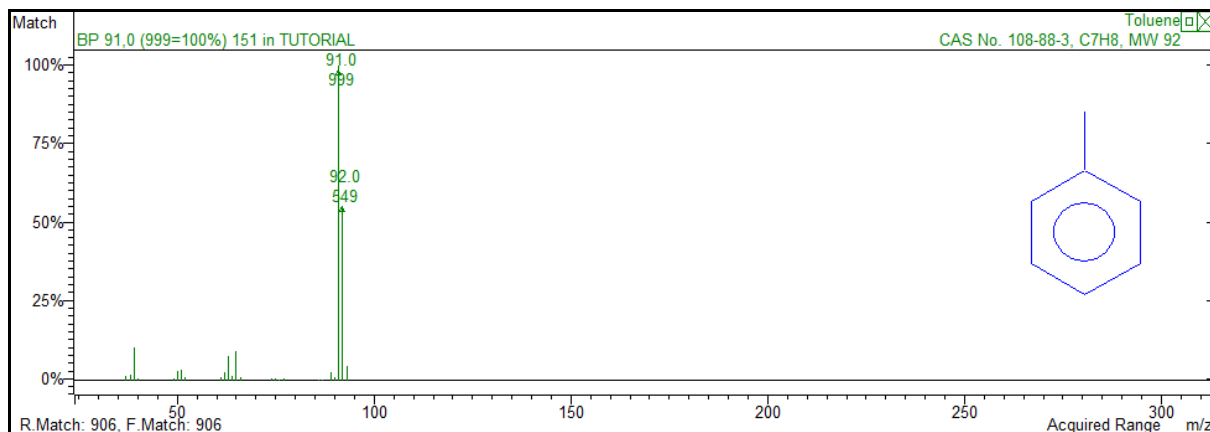


Espectro de massas do aromático C6 identificado pela NIST.

Tolueno:

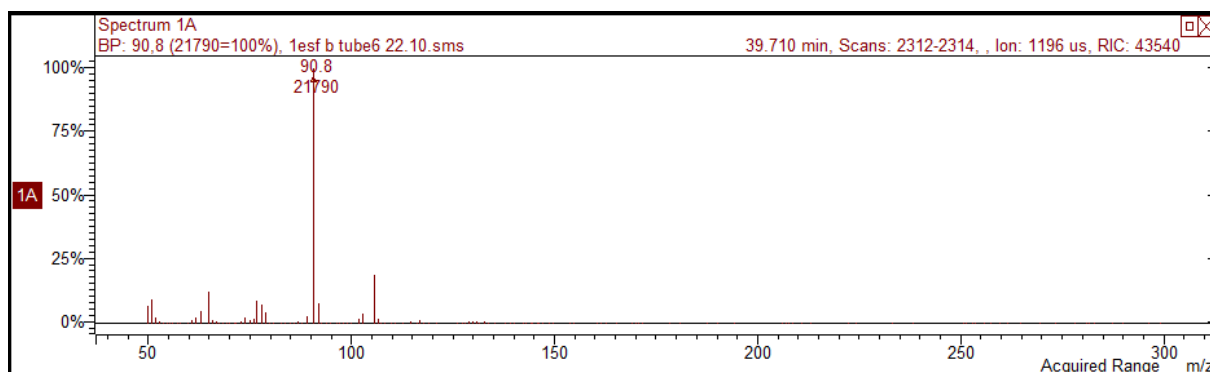


Espectro de massas do tolueno obtido no 200-MS Varian.

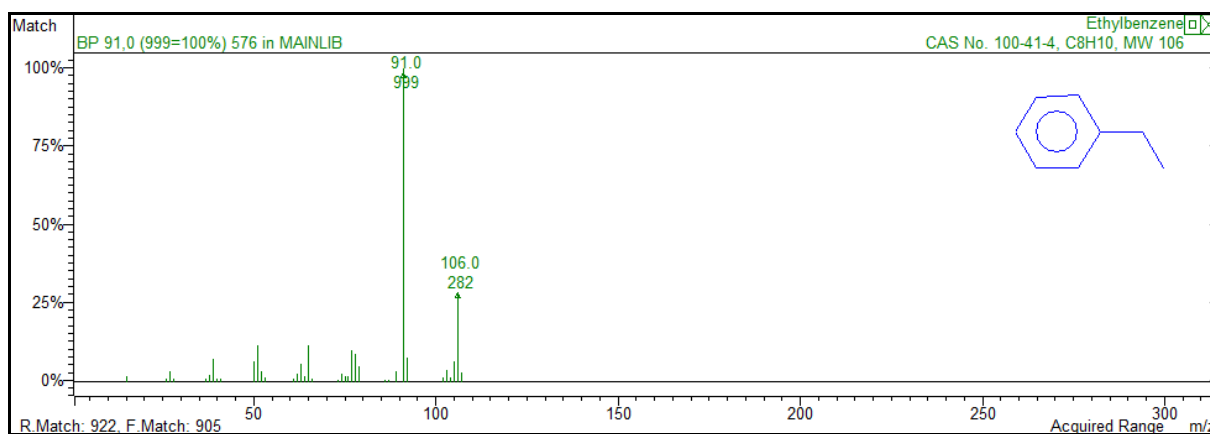


Espectro de massas do tolueno identificado pela NIST.

Etilbenzeno:

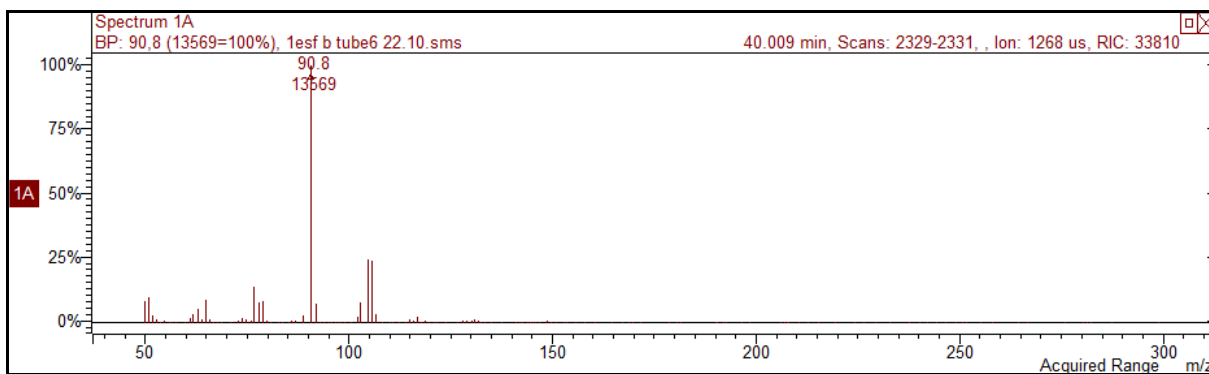


Espectro de massas do etilbenzeno obtido no 200-MS Varian.

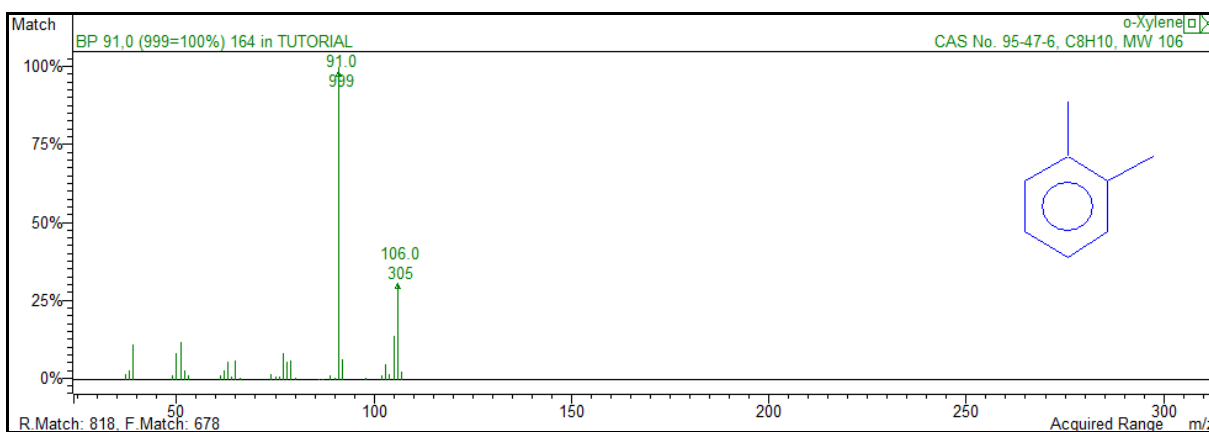


Espectro de massas do etilbenzeno identificado pela NIST.

o-Xileno:

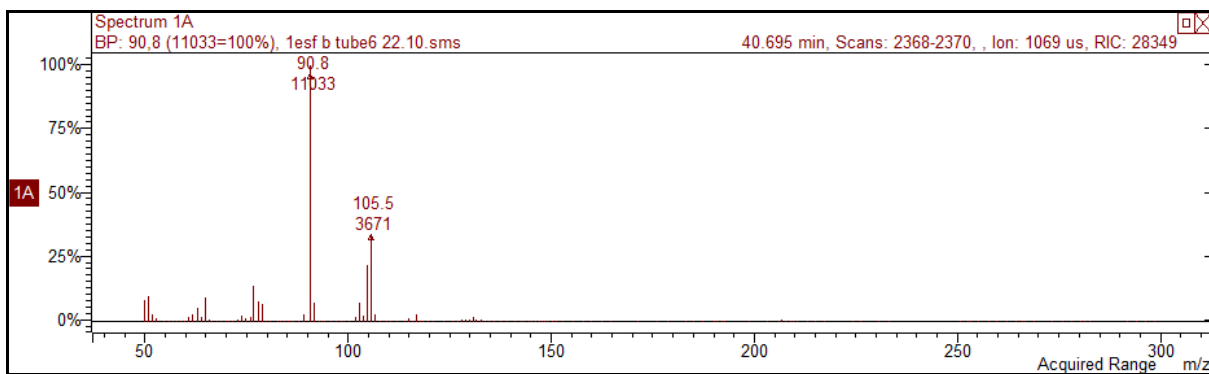


Espectro de massas do o-xileno obtido no 200-MS Varian.

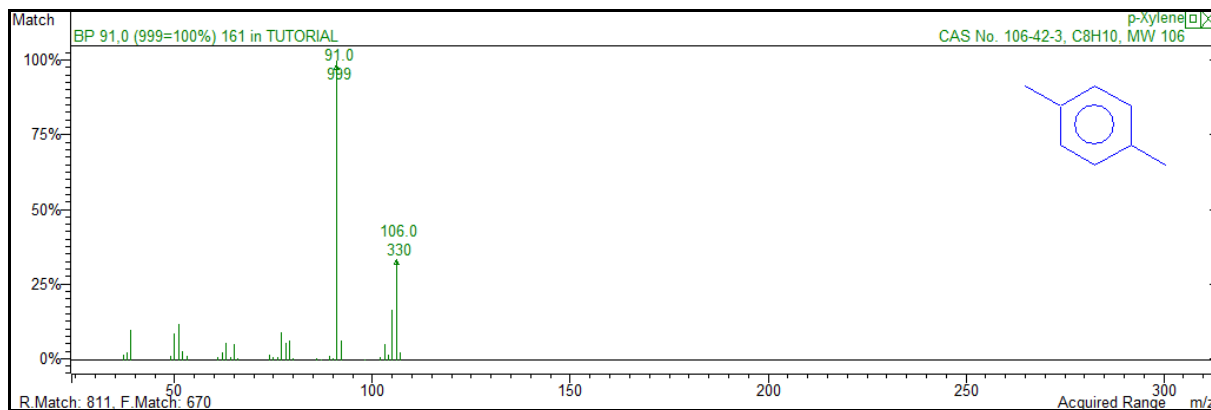


Espectro de massas do o-xileno identificado pela NIST.

p-Xileno:

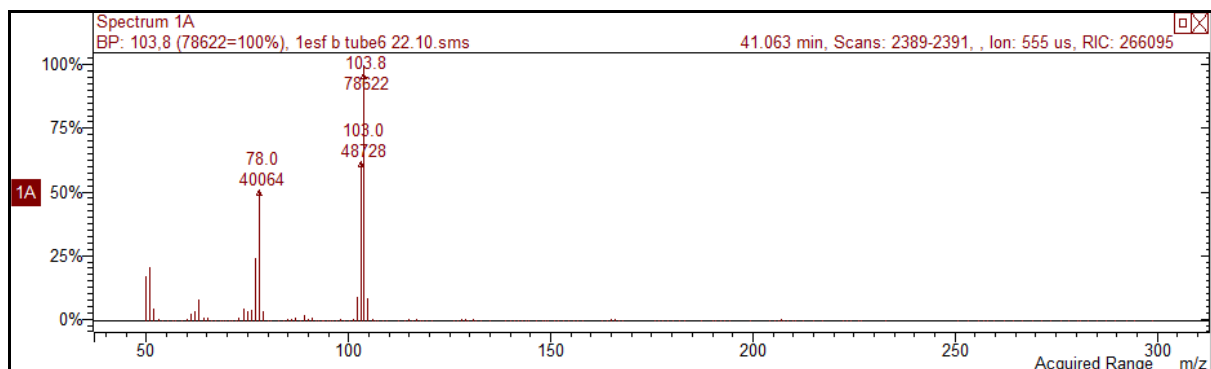


Espectro de massas do p-xileno obtido no 200-MS Varian.

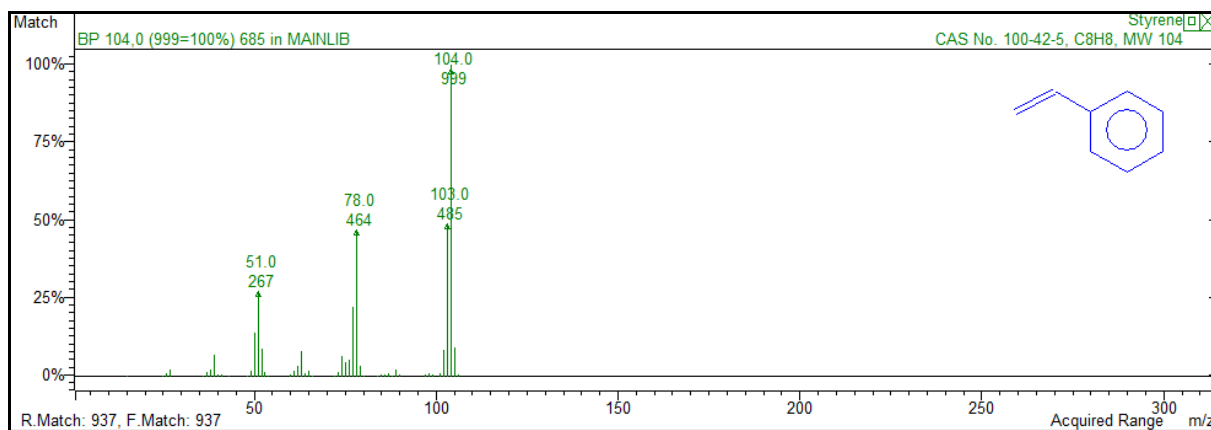


Espectro de massas do p-xileno identificado pela NIST.

Estireno:

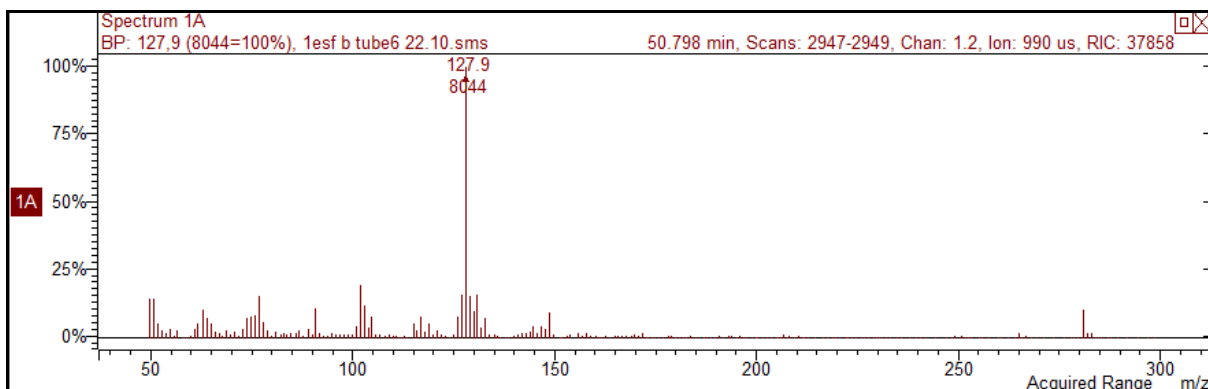


Espectro de massas do estireno obtido no 200-MS Varian.

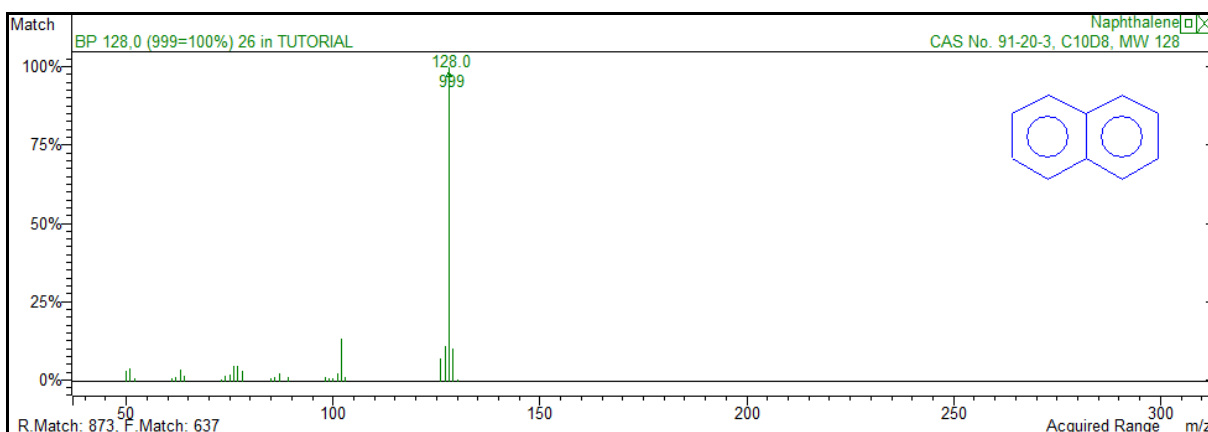


Espectro de massas do estireno identificado pela NIST.

Naftaleno:

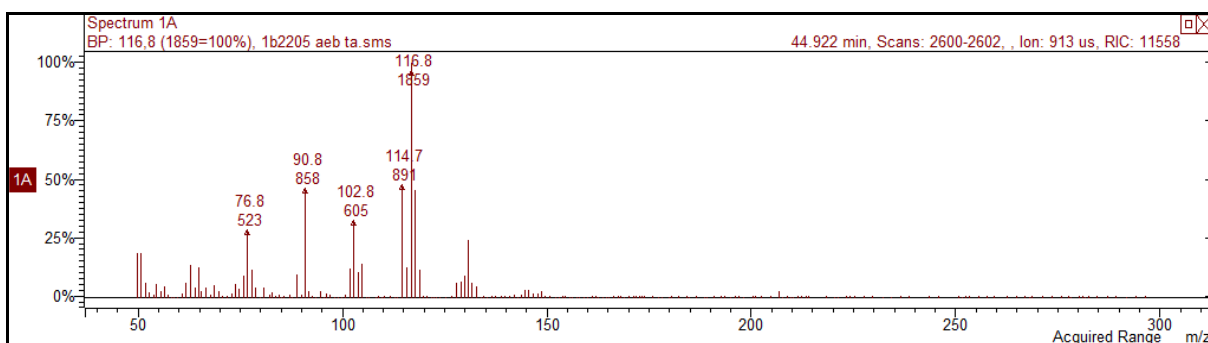


Espectro de massas do naftaleno obtido no 200-MS Varian.

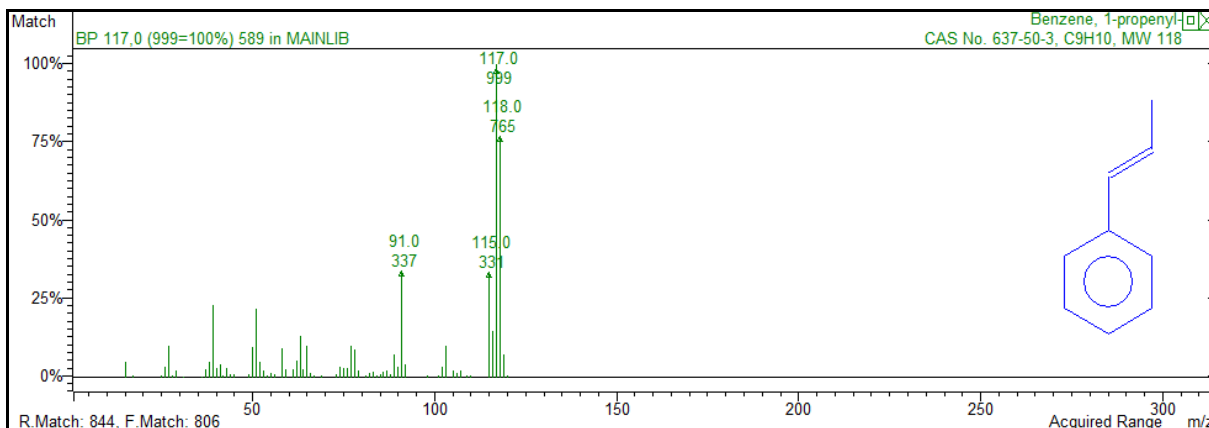


Espectro de massas do naftaleno identificado pela NIST.

Propenilbenzeno:

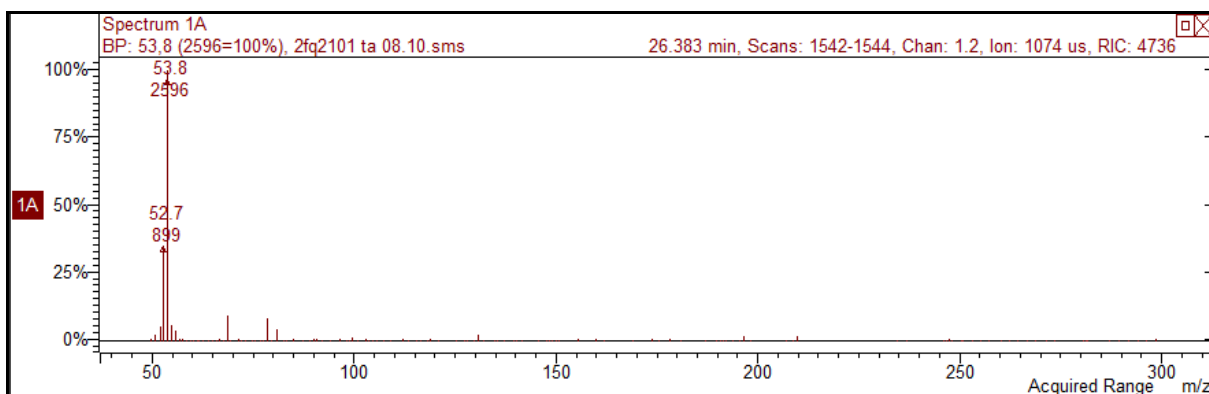


Espectro de massas do propenilbenzeno obtido no 200-MS Varian.

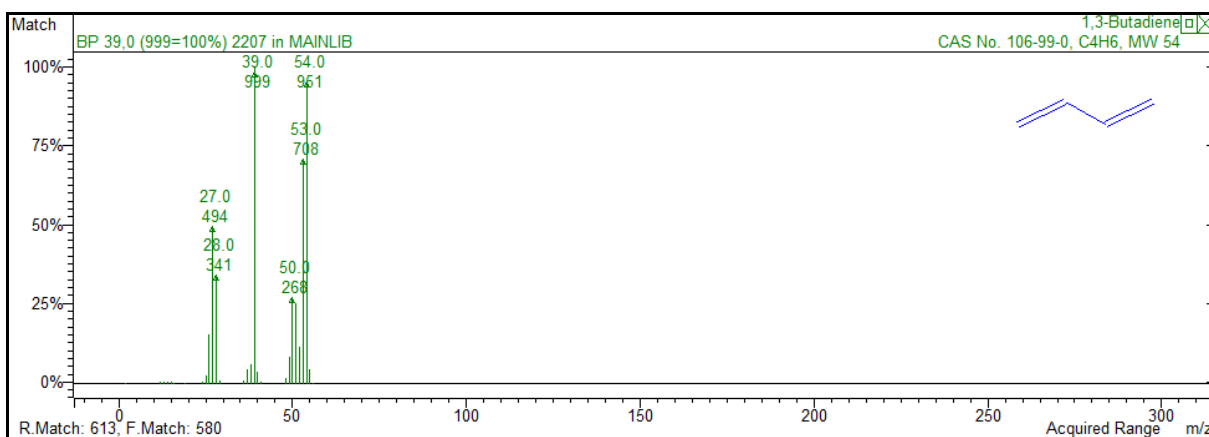


Espectro de massas do propenilbenzeno identificado pela NIST.

1,3-Butadieno:

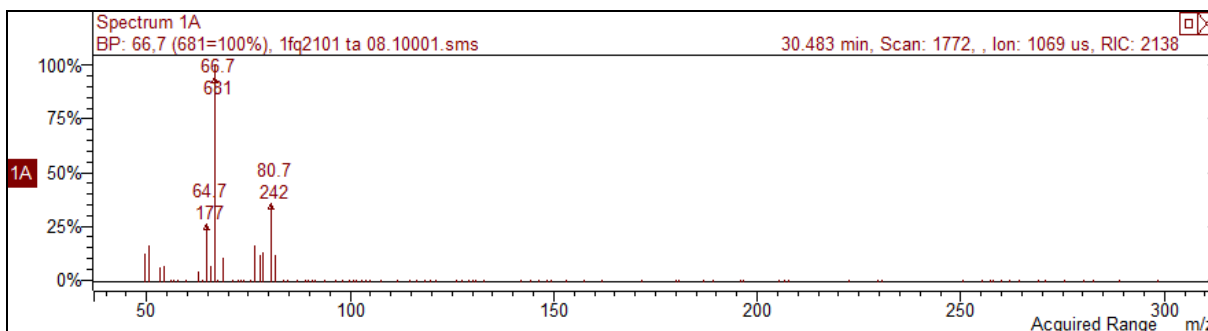


Espectro de massas do 1,3-butadieno obtido no 200-MS Varian.

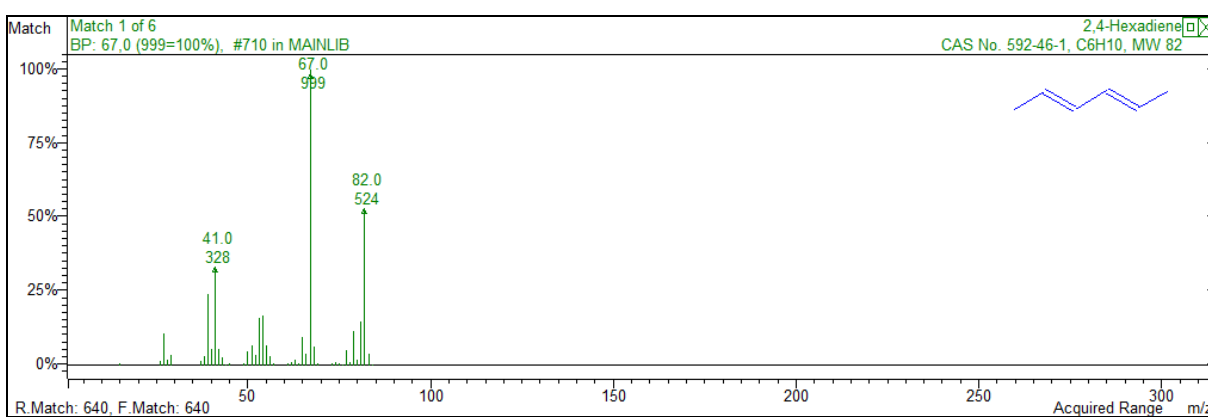


Espectro de massas do 1,3-butadieno identificado pela NIST.

2,4-Hexadieno:



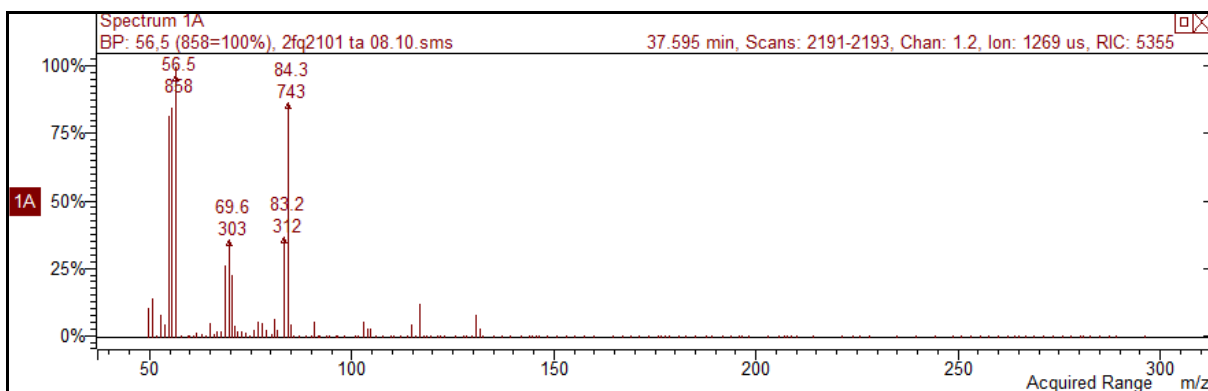
Espectro de massas do 2,4-hexadieno obtido no 200-MS Varian.



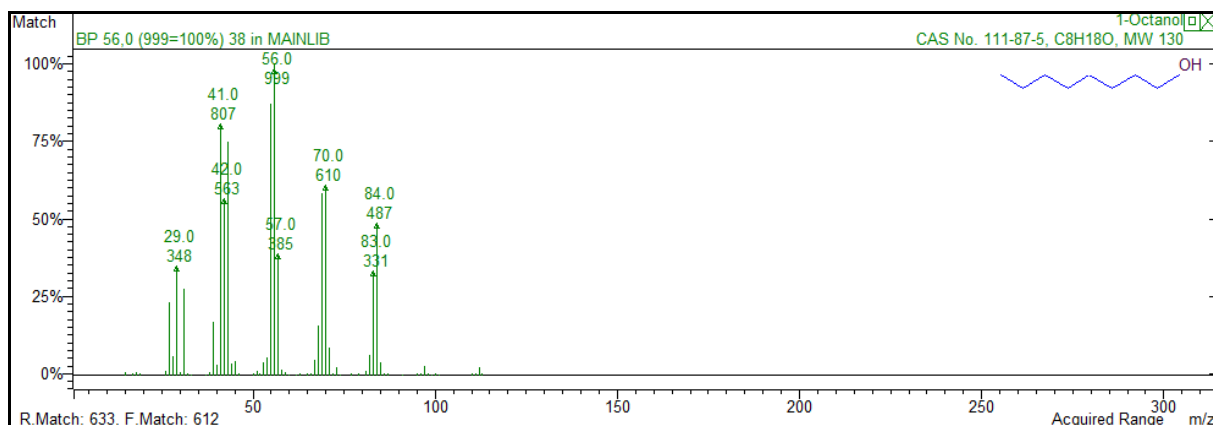
Espectro de massas do 2,4-hexadieno identificado pela NIST.

ALCOÓIS, ALDEÍDOS, FENÓIS E FENONAS:

1-octanol:

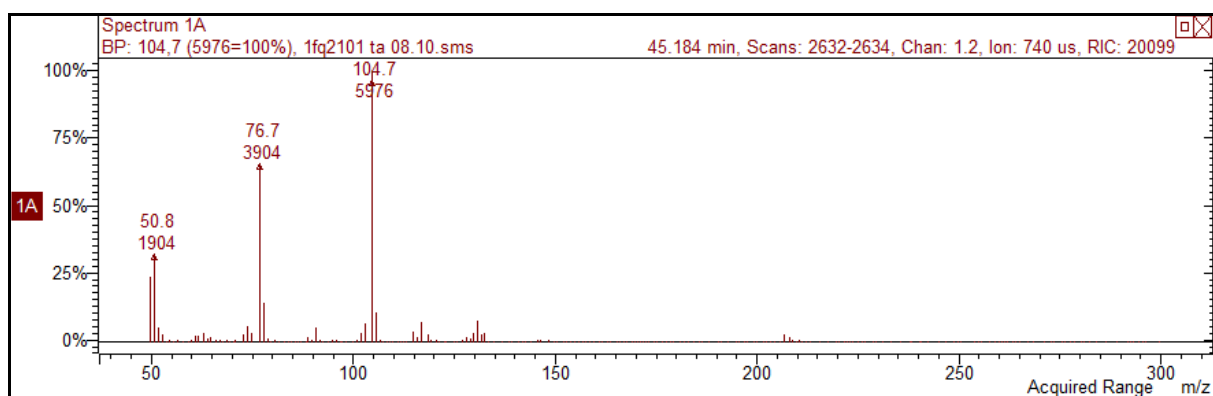


Espectro de massas do 1-octanol obtido no 200-MS Varian.

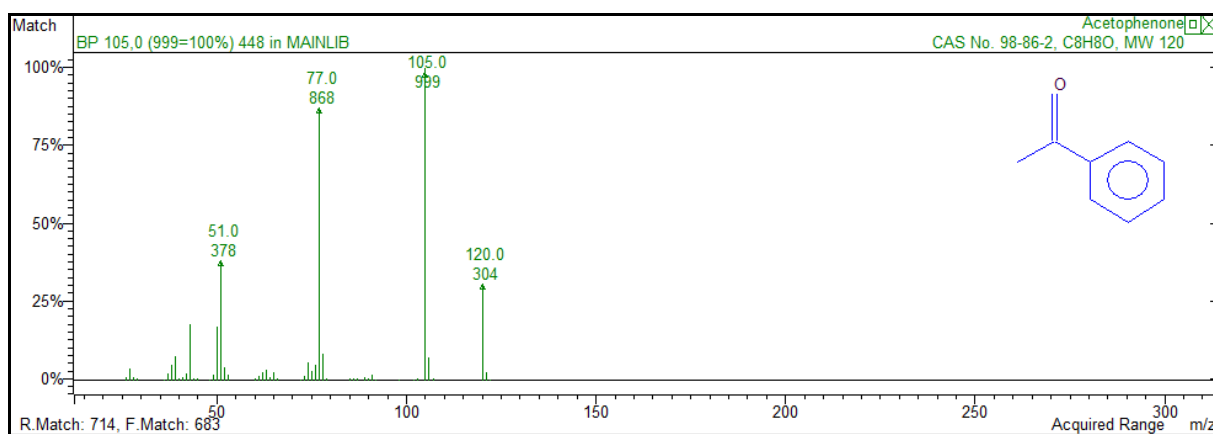


Espectro de massas do 1-octanol identificado pela NIST.

Acetofenona:

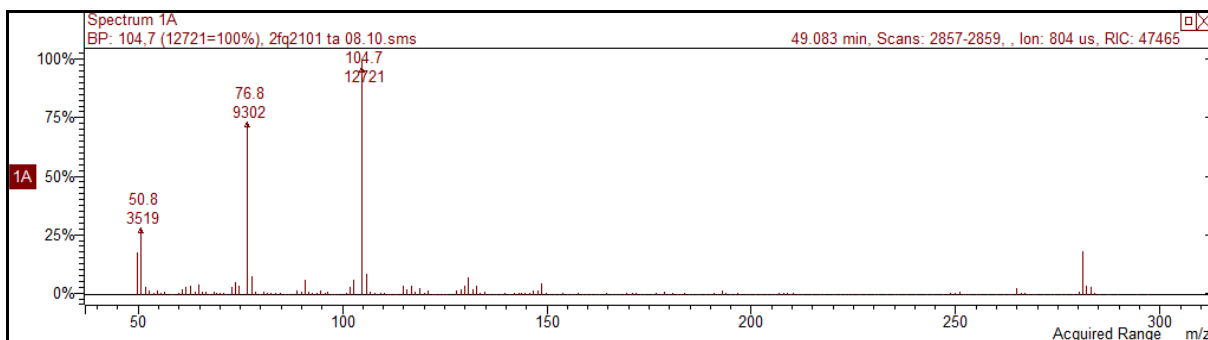


Espectro de massas da acetofenona obtido no 200-MS Varian.

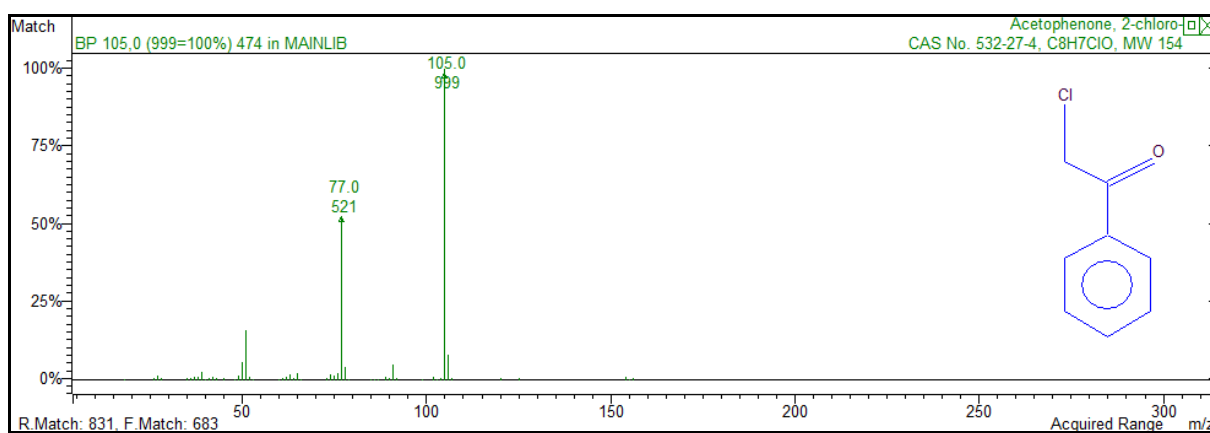


Espectro de massas da acetofenona identificado pela NIST.

Cloroacetofenona:

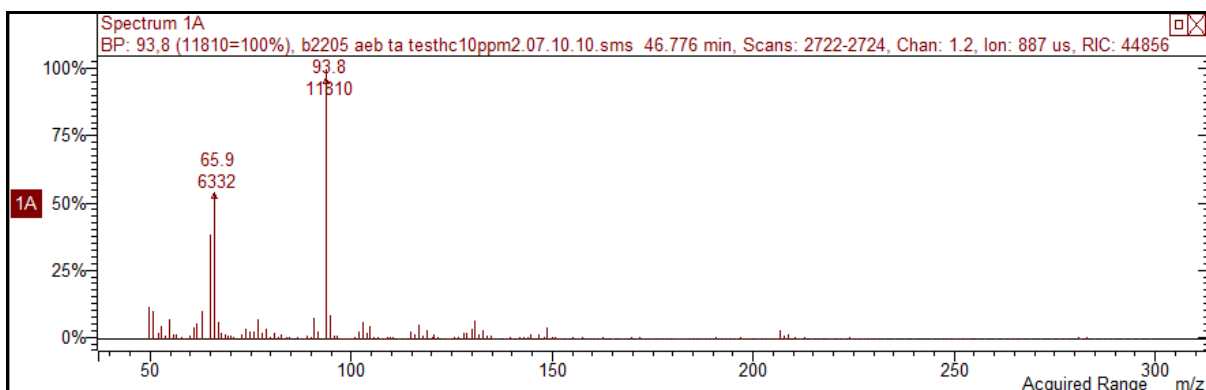


Espectro de massas da cloroacetofenona obtido no 200-MS Varian.

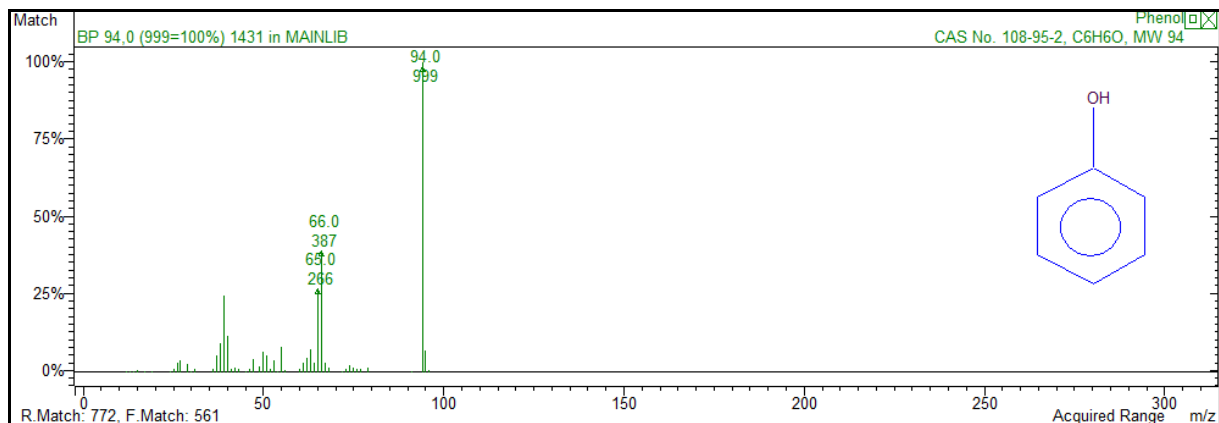


Espectro de massas da cloroacetofenona identificado pela NIST.

Fenol:

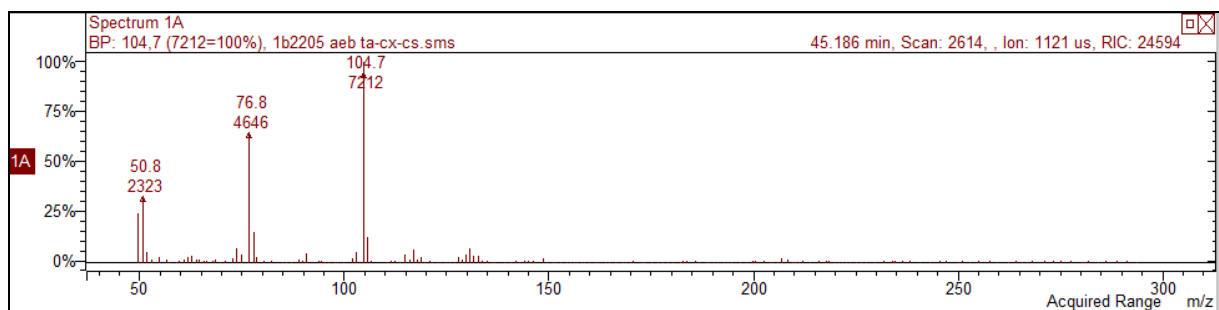


Espectro de massas do fenol obtido no 200-MS Varian.

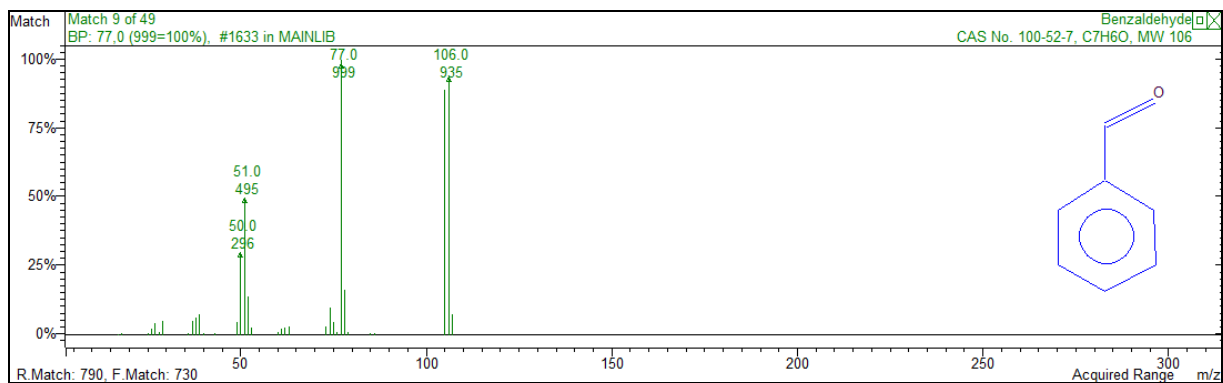


Espectro de massas do fenol identificado pela NIST.

Benzaldeído:



Espectro de massas do benzaldeído obtido no 200-MS Varian.



Espectro de massas do benzaldeído identificado pela NIST.