



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Processo Spherilene: Controle de Características de Polietilenos de
Baixa Densidade Lineares e de Alta Densidade.**

Mayara Pacheco Bittencourt

Matrícula: 130035

Orientadora: Maria Madalena C. Forte

Junho de 2010.

ÍNDICE

RESUMO.....	6
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1. Processo Spherilene:	9
3.2. Catalisador Ziegler-Natta:.....	12
3.3. Polietileno de Alta Densidade:.....	16
3.4. Polietileno de Baixa Densidade Linear:	18
3.5. Principais propriedades e caracterização:.....	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1. Processo de polimerização:	21
4.2. Caracterização dos polímeros:.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1. Polietileno de Baixa Densidade Linear:	27
5.1.1. Análise do Índice de Fluidez para o PEBDL:.....	33
5.1.2. Análise da Densidade para o PEBDL:.....	35
5.2. Polietileno de Alta Densidade:.....	36
5.2.1. Análise do Índice de Fluidez para o PEAD:	39
5.2.2. Análise da Densidade para o PEAD:	41

6.	CONCLUSÃO	43
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reatores Loop e Fase Gás. [2].....	9
Figura 2: Representação da Bimodalidade e distribuição de Comonômeros. [1].....	10
Figura 3: Processo de polimerização de eteno em fase gasosa simplificado. [1].....	11
Figura 4: Mecanismos de polimerização de catalisadores Ziegler-Nata. [3].....	16
Figura 5: Tipos de ramificações do PEBLD e do PEBD. [4].....	18
Figura 6: Fluxograma simplificado do processo.....	23
Figura 7: Extrusora para homogeneização da amostra.	25
Figura 8: Plastômetro para determinação do IF.....	25
Figura 9: Aparelhos de determinação da densidade por coluna gradiente.	26
Figura 10: Relação H ₂ /C ₂ versus IF no RFG1.	27
Figura 11: Relação H ₂ /C ₂ versus IF no RFG2.	28
Figura 12: Relação C ₄ /(C ₄ +C ₂) versus DE no RFG1.	29
Figura 13: Relação C ₄ /(C ₄ +C ₂) versus DE no RFG2.	29
Figura 14: Relação H ₂ /C ₂ versus IF no RFG1.	30
Figura 15: Relação H ₂ /C ₂ versus IF no RFG2.	31
Figura 16: Relação C ₆ /(C ₆ +C ₂) versus DE no RFG1.	32
Figura 17: Relação C ₆ /(C ₆ +C ₂) versus DE no RFG2.	32
Figura 18: Relação típica IF versus H ₂ para o PEBDL.....	33
Figura 19: Relação IF versus H ₂ para o PEBDL.	34

Figura 20: Relação Densidade versus Comonômeros para o PEBDL.....	35
Figura 21: Relação H ₂ /C ₂ versus IF no RFG1.	36
Figura 22: Relação H ₂ /C ₂ versus IF no RFG2.	37
Figura 23: Valores de Densidade no RFG1 para o PEAD.	38
Figura 24: Relação C ₄ /(C ₄ +C ₂) e C ₆ /(C ₆ +C ₂) versus DE no RFG2.	39
Figura 25: Relação IF versus H ₂ para o PEAD no RFG1.....	40
Figura 26: Relação IF versus H ₂ para o PEAD no RFG2.....	40
Figura 27: Relação logarítmica IF versus H ₂ para o PEAD.....	41
Figura 28: Relação Densidade versus Comonômeros para o PEAD.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formas de apresentação do propeno polimerizado: [2].....	12
Tabela 2: Geração de catalisadores para polipropileno: [2]	13
Tabela 3: Etapas de polimerização e suas funções: [2].....	14
Tabela 4: Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do polietileno: [4]	17
Tabela 5: Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PEBDL: [4]	19
Tabela 6: Condições médias de operação e as principais características por famílias de Polietilenos:.....	24

RESUMO

O presente trabalho visa uma melhor compreensão do Processo Spherilene na polimerização de Polietileno de Baixa Densidade Linear e Polietileno de Alta Densidade via catalisador Ziegler-Natta. A polimerização ocorreu na unidade industrial PE4 da Braskem S.A. localizada na cidade de Triunfo/RS. Estudou-se a influência dos parâmetros de processo razão de comonômeros (buteno e hexeno)/eteno e razão de hidrogênio/eteno nas características finais dos polietilenos. Verificaram-se as propriedades através da caracterização dos polímeros por Índice de Fluidez e Densidade conforme as normas ASTM D 1238 e ASTM D 1505, respectivamente. Os resultados foram bastante satisfatórios e pode-se perceber claramente a influência das variáveis de processo no polietileno final obtido.

Palavras-chave: Spherilene, Catalisador Ziegler-Natta, Índice de Fluidez, Densidade.

1. INTRODUÇÃO

No Processo Spherilene, os catalisadores Ziegler-Natta têm sido intensivamente estudados na homo e copolimerização de etileno. As características do polietileno podem ser controladas através da incorporação de uma determinada quantidade de α -olefina, a qual mantém a linearidade da cadeia principal, mas produz pequenas ramificações aleatoriamente espalhadas ao longo da cadeia polimérica.

Os polietilenos podem ser classificados como Polietilenos de Alta Densidade (PEAD), muito pouco ou não ramificados, Polietilenos de Baixa Densidade Lineares (PEBDL), pouco ramificados e Polietilenos de Baixa Densidade (PEBD), altamente ramificados.

Embora diversos trabalhos apresentem estudos sobre distintos parâmetros de polimerização como cinética, atividade, razão de reatividade etc., a principal característica controlada em plantas industriais Petroquímicas são a Densidade e o Índice de Fluidez do polímero.

Na unidade industrial PE4 da empresa Braskem S.A. situada no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS, encontra-se uma das plantas de processo com reatores do tipo Spherilene, onde são desenvolvidos os produtos termoplásticos Polietileno de Baixa Densidade Linear e Polietileno de Alta Densidade. A unidade possui capacidade de produção de 260 mil t/ano de material termoplástico.

As propriedades finais desejadas são obtidas através do controle de variáveis do processo, tais como, temperatura, pressão parcial, nível do reator, razão de comonômeros/eteno, razão de hidrogênio/eteno, vazão de catalisador, etc. Porém, será dada ênfase à razão de comonômeros/eteno e razão de hidrogênio/eteno para acompanhar o efeito destes no controle da Densidade e Índice de Fluidez do polímero obtido, características primordiais dos polietilenos.

2. OBJETIVOS

O objetivo é de introduzir os principais conceitos do processo Spherilene para produção de Polietilenos de Baixa Densidade Linear (PEBDL) e Polietilenos de Alta Densidade (PEAD). Além de estudar o controle das variáveis de processo de polimerização para obtenção das propriedades finais desejáveis de Densidade e Índice de Fluidez dos polietilenos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo Spherilene:

O processo Spherilene, licenciado pela Basell, surgiu do sucesso da Basell com seus catalisadores Ziegler-Natta para polipropileno e do seu processo Spheripol. [1]

No processo de produção de polietileno com a tecnologia Spherilene, concebido em 1993 pela BASELL, utilizam-se reatores de polimerização em série do tipo Loop para a fase líquida e reatores do tipo “Pêra”, em série, para a polimerização em fase gasosa, mostrados na figura abaixo. Uma das características deste processo é a sua flexibilidade de se produzir polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD). Juntamente com eteno são utilizados hidrogênio e comonômeros, para o controle de propriedades finais importantes para o posterior processamento da resina. [2]

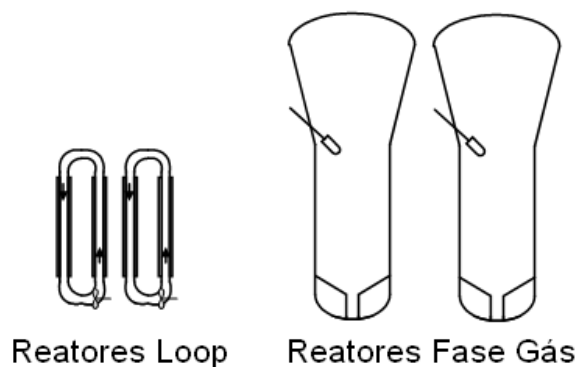


Figura 1: Reatores Loop e Fase Gás. [2]

Os dois reatores de fase gás em série operam independentemente. Cada reator é alimentado com os gases separadamente, resultando em uma completa liberdade no controle da composição dos gases, pressão e temperatura, diferentes nos dois reatores. Isso permite produzir produtos bimodais, como apresentado na figura a seguir. [1]

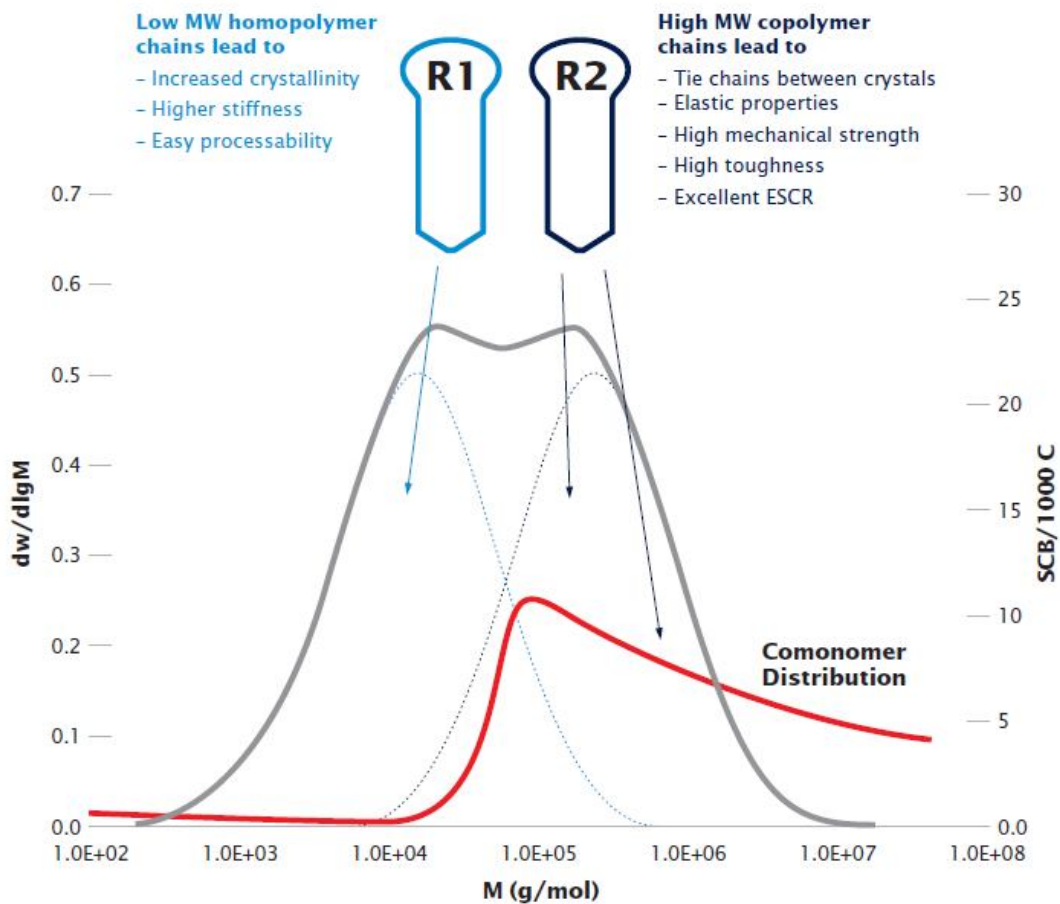


Figura 2: Representação da Bimodalidade e distribuição de Comonômeros. [1]

O processo utiliza um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta, o sistema catalítico é constituído do catalisador propriamente ($TiCl_4/MgCl_2$), de um Alquil, e de Donor.

A função principal do Alquil é a ativação do catalisador, mas ele também é um “anti-veneno” para compostos oxigenados, principalmente água. Normalmente é utilizado o TEAL (tri-etil-alumínio), mas também pode-se utilizar o TIBAL (tri-isobutil-alumínio).

A principal função do Donor é controlar a formação de atático na pré-polimerização, que é feita com propeno. O Donor é uma espécie de “veneno suave”, que atua inibindo os “sítios” catalíticos responsáveis pela geração do polímero atático. Ele também tem um papel importante na incorporação de comonômero, inibindo os sítios que fazem uma incorporação excessiva de comonômero. Como consequência, ao inibir alguns tipos de sítios, ele acaba

estreitando também a Distribuição de Peso Molecular, o que para maioria dos produtos é aceitável. [2]

A cadeia polimérica cresce pela inserção do monômero via coordenação com o sal do metal. No processo Spherilene, o catalisador é misturado e alimentado diretamente na pré-polimerização tendo um hidrocarboneto inerte como veículo. A pré-polimerização da mistura catalítica ocorre em dois reatores loop, que operam em fase líquida e em série. O catalisador pré-polimerizado é então injetado no primeiro reator fase gás (RFG1) a leito fluidizado, juntamente com o solvente e os demais reagentes. O leito é mantido fluidizado pela compressão e recirculação de parte do gás presente no reator. O gás do reator circula em alta velocidade por um compressor centrífugo através de uma grade de distribuição e um trocador de calor que remove o calor da reação. O polímero formado é então removido e passa por um processo para separar os gases oriundos do primeiro reator. Após a separação, o polímero é enviado para o segundo reator fase gás (RFG2), onde ocorre um processo semelhante de polimerização. Por fim, o polímero é descarregado do reator e passa por um processo de desativação do catalisador residual presente nas esferas e o gás resultante é recuperado em uma unidade própria para retirada do excesso de monômero. [2]

O processo é ilustrado esquematicamente na figura abaixo.

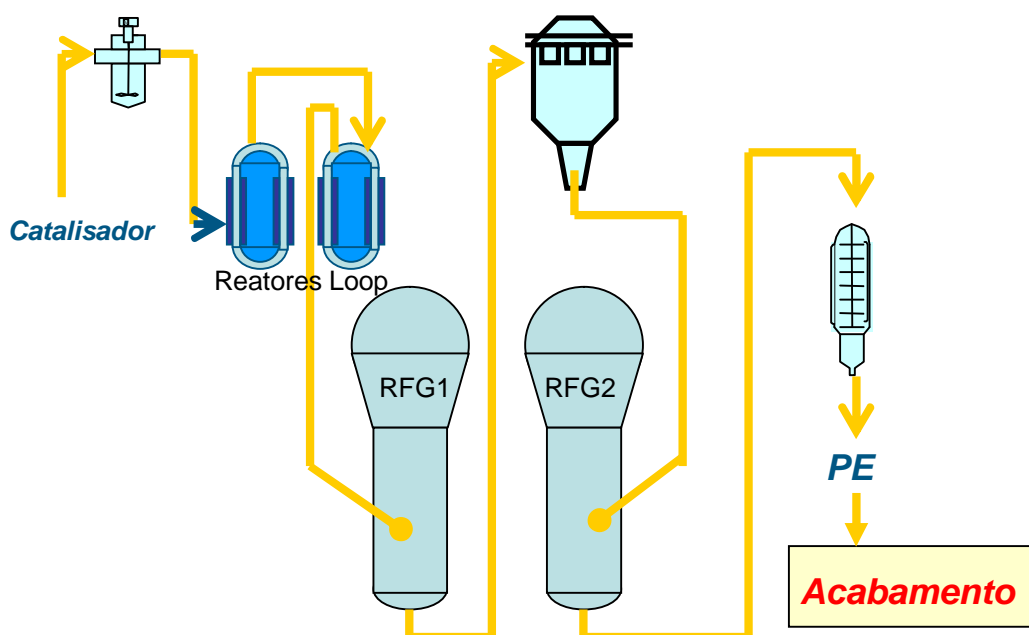
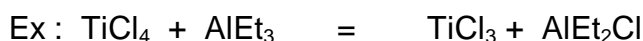


Figura 3: Processo de polimerização de eteno em fase gasosa simplificado. [1]

3.2. Catalisador Ziegler-Natta:

A partir do sucesso do Spheripol e da experiência com RFG no Spheripol e no Catalloy, a Basell desenvolveu o Spherilene (1993) para produção de PEBDL e PEAD.

Os catalisadores Ziegler-Natta são constituídos pela reação de um sal de metal de transição dos grupos IV a VIII da Tabela Periódica, principalmente halogenetos de Titânio, Vanádio e Cobalto, e compostos organometálicos de metais dos grupos I a III, principalmente alquis-alumínio. [5]



O entendimento do desenvolvimento desses catalisadores e do processo Spheripol é útil no entendimento do processo Spherilene e dos polietilenos produzidos por este processo.

Natta, além de conseguir polimerizar o propeno, conseguiu caracterizá-lo e evidenciou que ele se apresentava em três formas: isotático, atático e sindiotático: [6]

Tabela 1: Formas de apresentação do propeno polimerizado: [2]

Tipo	Descrição	Exemplo
Isotático	Todas as metilas para um mesmo lado	$\begin{array}{cccccccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \dots \\ \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \dots \end{array}$
Sindiotático	Metilas Alternadas	$\begin{array}{cccccccccccc} & & & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \dots \\ \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \dots \\ & & & & & & & & & & & & \dots \\ & & & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \dots \end{array}$
Atático	Distribuição randômica. Produto é uma cera, com baixo valor comercial.	

O resultado das primeiras polymerizações era 60% a 70% de polipropileno (PP) atático, uma cera sem propriedades interessantes, solúvel em hidrocarboneto, e apenas 30 a 40% de polipropileno isotático, um material insolúvel, com alta temperatura de fusão. No ano seguinte, Natta conseguiu elevar a 80~90% a produção de polipropileno isotático. [2]

Em 1956, em Ferrara (Itália), a Montecatini, que patrocinava Giulio Natta, partiu a primeira planta de polipropileno. Em menos de 20 anos, diferentes

tecnologias surgiram para produção de Polipropileno: solução, slurry em hexano, slurry em propeno (Bulk) e processo fase gás. [6]

Os primeiros processos para PP caracterizavam-se pelo uso de catalisadores não suportados (1ª e 2ª Geração – ver tabela 2) e pela necessidade de remover os resíduos do catalisador e o polipropileno atático devido ao baixo rendimento e baixo índice de isotaticidade (material não solúvel em xileno).

O desenvolvimento do $MgCl_2$ como suporte para o $TiCl_4$ e o uso de doadores de elétrons (Donor) elevaram o rendimento a um ponto em que não mais era necessário remover o resíduo do catalisador (3ª Geração). [2]

Tabela 2: Geração de catalisadores para polipropileno: [2]

Geração	Composição	kgPP/gCat ⁽¹⁾	I.I. ⁽²⁾ %	Morfologia	Processo
1ª	δ - $TiCl_3$ 0,33 $AlCl_3$ + DEAC	0,8 - 1,2	90-94	s/ controle	Remoção de resíduo do cat. Remoção do atático
2ª	δ - $TiCl_3$ + DEAC	3 – 5 (10-15)	94-97	possível	Remoção do resíduo do cat. S/ remoção do atático
3ª	$TiCl_4$ /Ester/ $MgCl_2$ + AlR_3 /Ester	5 – 10 (15-30)	90-95	possível	S/ remoção do resíduo do cat. Remoção do atático.
4ª	$TiCl_4$ /Diester/ $MgCl_2$ + Teal/Silano	10-25 (30-60)	95-99	possível	S/ remoção de resíduo do catalisador ou do atático

(1) – Rendimento em politeste slurry (em hexano) ; entre parênteses em politeste bulk (solvente é o próprio propeno).

(2) – Índice de Isotaticidade

Em 1980 o uso de silanos na função de Donor e o desenvolvimento de suporte esférico revolucionou a produção de polipropileno:

- uso de silanos na função de Donor, reduzindo/controlando o teor de solúveis do PP;
- o desenvolvimento de um suporte esférico feito com $MgCl_2$ capaz de replicar sua forma durante a polimerização, ou seja, produzir polímero na forma de esferas, eliminando as dificuldades de manipulação de pó e todos os problemas de *fouling* (perda de troca térmica) e “*clogging*” (entupimento) decorrentes;
- a porosidade do catalisador, replicando-se na esfera de PP, permitindo encapsular a borracha Etileno-Propeno (EPR) no interior da esfera de PP, portanto sem deixar o produto pegajoso;

- a alta densidade aparente, permitindo uma maior quantidade de polímero/m³ de reator (que significa, maior quantidade de catalisador/m³ de reator), tornando menores e mais econômico os reatores;
- a maior densidade aparente com esferas com maior diâmetro permitindo maior velocidade de fluidização sem arraste, aumentando a retirada de calor do leito de reação, tornando mais econômico e menores os RFG fluidizados. [1]

Estas “potencialidades” da 4a geração de catalisadores impulsionaram a criação de um novo processo para produção de polipropileno: o Spheripol (1982). Desenhado em cada detalhe para explorar estas “potencialidades”, este processo deu à Himont¹ a liderança na produção de Polipropileno.

Para obter o melhor destas potencialidades, a Himont desenvolveu duas etapas preliminares à polimerização propriamente dita que são o “pré-contato” e a “pré-polimerização”: [2]

Tabela 3: Etapas de polimerização e suas funções: [2]

Alimentação	Alquil Donor Catalisador	Propeno	
Etapas	↓ Pré-contato	↓ Pré-polimerização	→ Polimerização
Função	Ativação controlada e uniforme do catalisador para preservar a morfologia e garantir a densidade aparente.	Polimerização em condições brandas para encapsular a esfera de catalisador, replicando o formato do catalisador e prevenindo de quebra ou rachaduras.	Condições para Maximizar o rendimento

Na seqüência destes desenvolvimentos, a Basell estendeu o uso de seus catalisadores a PP modificado com outros comonômeros e criou o processo

¹A Himont foi resultado da Joint Venture entre a Hercules e Montedison (Sucessora da Montecatini). Nos anos 90, a associação da Himont e Shell deu origem a Montell, e recentemente a união da Montell com a Basf deu origem a Basell.

“Catalloy” (1990), um processo com 3 RFG, capaz de produzir polipropileno altamente modificado com eteno, propeno, buteno, penteno e hexeno, fazendo produtos que são uma mistura de diferentes polímeros, um de cada reator. Estes produtos são especialidades destinadas a nichos de mercado. [1]

A partir do sucesso do Spheripol e da experiência com RFG no Spheripol e no Catalloy, a Basell desenvolveu o Spherilene para produção de PEBDL e PEAD. No Spherilene, tal como no Spheripol e Catalloy, o sistema catalítico é constituído do catalisador propriamente ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$), de um Alquil, normalmente TEAL, e de Donor. [1]

A morfologia controlada do catalisador tem para o Spherilene o mesmo valor que para o Spheripol – facilidade de manipulação, velocidade elevada para fluidização, limpeza do reator, densidade aparente. A porosidade controlada também é fundamental para o Spherilene, pois ela ajuda a regular a incorporação do comonômero. [2]

Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. [4]

O mecanismo de reação pode ser aproximado conforme a figura a seguir. Neste mecanismo, a cadeia cresce pela inserção do monômero via coordenação com o centro ativo. O TiCl_4 por si só não é capaz de dar início a polimerização, é preciso que ele seja ativado com um grupo alquil (R, na representação do mecanismo). [3]

No ano seguinte a obtenção do polietileno por Ziegler, em 1954, Giulio Natta, seguindo os passos de Ziegler, obteve o polipropileno, e então o sistema catalítico que ficou conhecido como Ziegler-Natta, o qual revolucionou a produção de polímeros. Em 1963, os dois pesquisadores dividiram o prêmio Nobel de Química. [6]

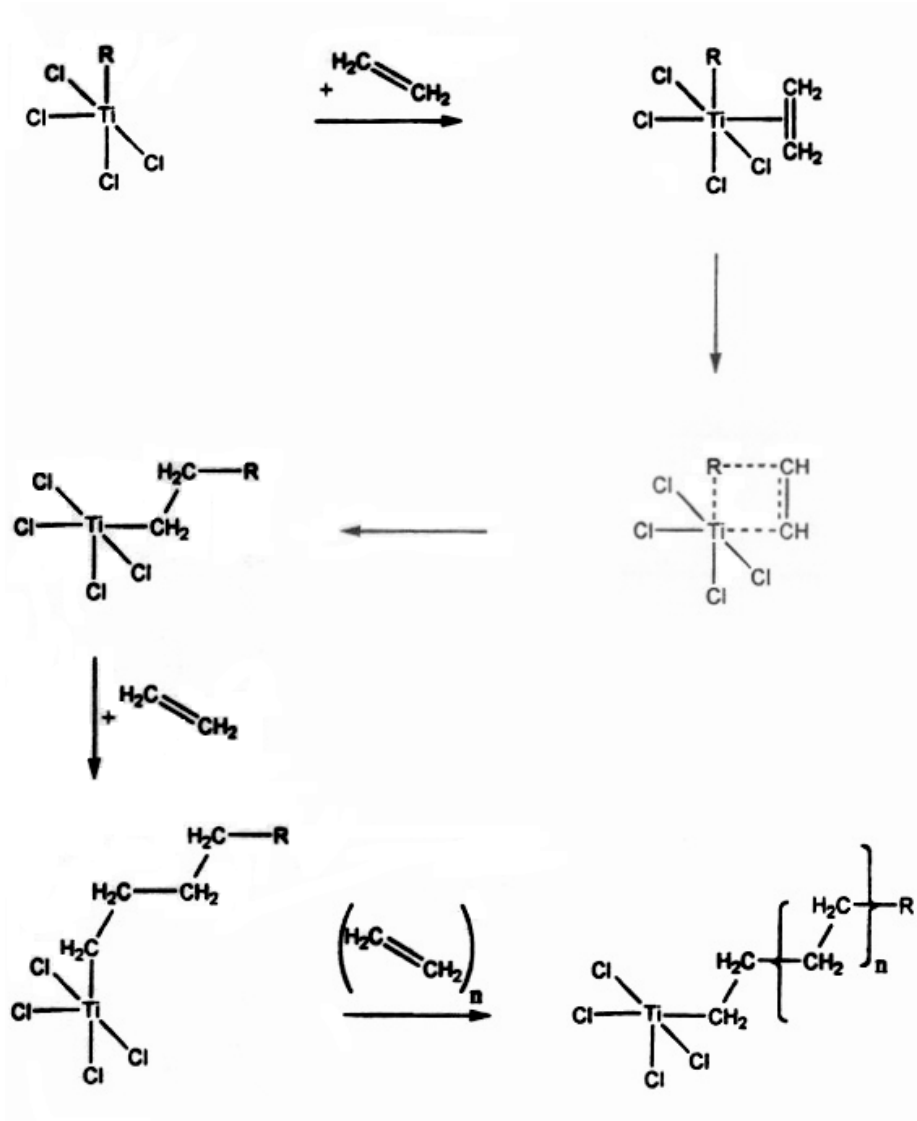


Figura 4: Mecanismos de polimerização de catalisadores Ziegler-Nata. [3]

3.3. Polietileno de Alta Densidade:

O polietileno é uma resina obtida pela reação de moléculas de eteno, que se unem sucessivamente, uma após a outra, formando uma longa cadeia.

O polietileno surgiu em 1933, desenvolvido pela ICI Imperial Chemical Industries Ltda e foi obtido em condições de extrema temperatura e pressão. A evolução desta técnica deu origem aos processos “Alta Pressão”, onde o eteno é submetido 1500 kgf/cm² e 286°C em reatores Autoclave, e 2400 a 3000 kgf/cm² e 304°C em reatores Tubulares. [2]

A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores catalíticos utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organo-metálicos, particularmente organo-alumínio. O primeiro sistema catalítico, que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio.

O polietileno obtido com os catalisadores Ziegler-Natta, gerou pouquíssimas ramificações, resultando em um polímero altamente cristalino (acima de 90%), com densidade na faixa de 0,945 a 0,965 g/cm³. Passou a ser conhecido como PEAD (Polietileno de Alta Densidade). Sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e seu peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000. [4]

Suas propriedades são diferentes das propriedades do PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), e sua baixa processabilidade limitou seu uso nos primeiros anos.

A seguir, a tabela abaixo mostra os efeitos combinados do peso molecular e das ramificações sobre as características mecânicas para PEAD altamente linear obtido com catalisadores suportados, PEAD obtido por catalisador de Ziegler-Natta e um PEBD típico. Essas características originam-se das diferenças no teor e na natureza das ramificações. [4]

Tabela 4: Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do polietileno: [4]

Propriedade	PEAD Linear ~ 1 CH ₃ / 1000 carbonos		PEAD Ziegler, poucas ramificações, ~ 3 CH ₃ / 1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH ₃ / 1000 carbonos	
Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7	1
Densidade (g/cm ³)	0,968	0,966	0,970	0,955	0,918	0,918
Ponto de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Deformação no ponto de escoamento (%)	9	9	20	20	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5
Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	9	50	20	30	Não quebra	

3.4. Polietileno de Baixa Densidade Linear:

Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PEBDL apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD).

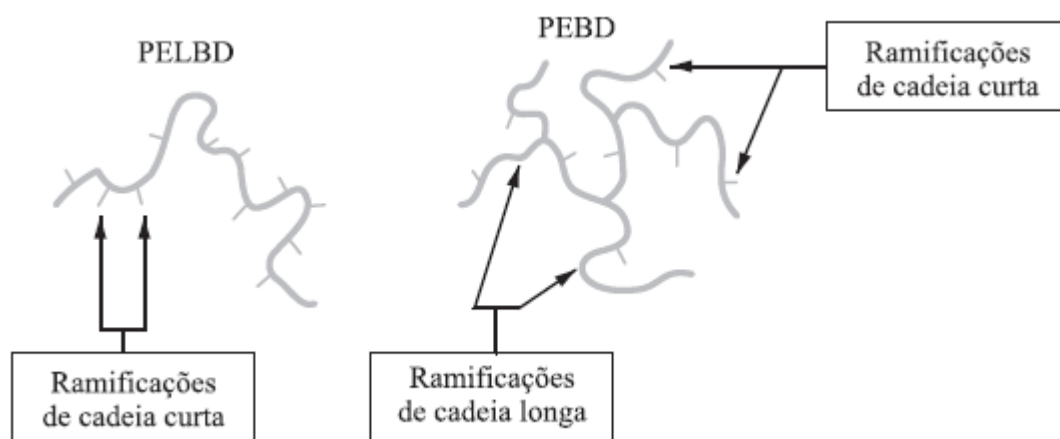


Figura 5: Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD. [4]

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina. [4]

Na tentativa de alterar as propriedades do PEAD, passou-se a utilizar comonômeros (buteno, hexeno ou octeno) na polimerização para gerar ramificações com 4, 6 e 8 carbonos respectivamente, e desta forma controlar a densidade. As ramificações introduzidas por estes comonômeros possibilitaram produzir polietilenos numa ampla faixa de densidade, desde 0,910 até 0,960 g/cm³. [2]

Embora os catalisadores Ziegler-Natta sejam capazes de produzir polietileno com densidades iguais à densidade do PEBD, as propriedades mecânicas e óticas desses novos polímeros são diferentes, e isto fez constituir uma terceira família de polietilenos: os Polietilenos de Baixa Densidade Lineares (PEBDL).

O peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de agente de transferência de cadeia. Hidrogênio tem sido o mais empregado por ser um agente de transferência de cadeia altamente efetivo com uma grande variedade de catalisadores. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. [4]

Na tabela abaixo, é mostrado a importância das ramificações na determinação das propriedades.

Tabela 5: Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PEBDL: [4]

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
T _m (°C)	110	120- 130	>130
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

3.5. Principais propriedades e caracterização:

As propriedades físicas podem ser obtidas através da escolha correta do controle de parâmetros do processo. As propriedades normalmente medidas nas operações das plantas industriais são a densidade e o índice de fluidez, portanto são descritas a seguir.

Densidade:

A densidade classifica e distingue os vários tipos de polietileno e é expressa em gramas por centímetros cúbicos. Como a densidade é alterada com a temperatura ela é sempre representada com a temperatura com a qual foi determinada. Os plásticos são determinados a 23°C. [7]

A determinação da densidade pode ser realizada pela técnica do tubo gradiente de densidade baseado no método ASTM D 1505. [8]

É uma das medidas mais utilizadas para descrever resinas de polietilenos, pelo fato de uma amostra de polietileno poder ter boa parte de suas propriedades preditas baseado apenas na sua densidade. A natureza semicristalina do polietileno é a razão pela qual existe a relação entre a densidade e várias propriedades mecânicas. Os fatores que afetam a densidade são os mesmos que afetam a cristalinidade. Esses fatores são em ordem decrescente de influência: quantidade de ramificações, peso molecular, grau de orientação dos cristais e taxa de cristalização. [9]

Índice de fluidez:

O Índice de fluidez ou MFI (*Melt Flow Index*) é um modo de caracterizar uma resina, definido como o peso em gramas de termoplástico que é extrudado através de um capilar padrão sob uma carga fixa durante um determinado tempo, conforme norma ASTM D 1238. [10]

O resultado da medição resulta em um valor que reflete a facilidade do polímero fundido para fluir, geralmente expresso em g/10min, uma relação inversa com a viscosidade. Esse valor é influenciado principalmente pelo peso molecular médio e, em seguida, pela distribuição de peso molecular e da quantidade de ramificações longas. [9]

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A polimerização dos Polietilenos de Baixa Densidade Linear e Polietilenos de Alta Densidade ocorreram na planta industrial PE4 da Braskem S.A. localizada no Pólo Petroquímico da cidade de Triunfo/RS.

Os monômeros utilizados na polimerização (eteno, propano, propeno e buteno) foram fornecidos pela Unidade de Insumos Básicos – UNIB. Já o hexeno-1, pela Sasol Solvents and OETs South Africa. E o gás hidrogênio é proveniente da White Martins.

Os catalisadores são da Basell Polyolefins, foram utilizados dois tipos de catalisadores Ziegler-Natta, denominados ZN-A e ZN-B.

As Alquilas TEAL (tri-etil-alumínio) e TIBAL (tri-isobutil-alumínio) são provenientes da Akzo Nobel Ltda. e o Donor (doadores de elétrons) da Merk S/A e da Crompton Ltda., sendo a fórmula do composto não divulgado.

Para a obtenção do PEBDL foi utilizado o catalisador ZN-A, o Alquil TEAL e Donor. Já para o PEAD foi utilizado o catalisador ZN-B, o Alquil TIBAL e Donor.

4.1. Processo de polimerização:

Para a polimerização do eteno foi utilizado um complexo catalítico formado por catalisadores tipo Ziegler-Natta de 4^o geração, um catalisador de Titânio suportado em $MgCl_2$ que foi desenvolvido para a produção de resina de polietileno nas condições do Processo Spherilene, além de Alquilas de Alumínio e Donors.

Primeiramente, o complexo catalítico foi alimentado em dois reatores tipo loop em série com fase líquida em propano, pressão 25 barg e temperatura em torno dos 50°C. Nestes reatores alimentou-se também propeno, o qual reage com o catalisador numa reação branda chamada de pré-polimerização.

O catalisador pré-polimerizado chega ao primeiro reator de polimerização em fase gás onde, sob pressão de 25 barg e temperatura de 70°C, o catalisador

começa a reagir com o eteno. Para as copolimerizações, controle da densidade e peso molecular alimentou-se buteno, hexeno e hidrogênio ao reator.

No processo de polimerização em fase gás o polímero formado foi mantido fluidizado através de um compressor de recirculação de gases. Um trocador de calor em série com o circuito foi responsável pela retirada do calor produzido pela reação. O primeiro reator é responsável de 15 a 30% da reação total.

Através de um sistema de controle de nível, o polímero foi descarregado para um filtro separador de gás operando a 2 barg. Os gases que saem pelo topo deste filtro são recomprimidos a 27 barg por um compressor alternativo de dois estágios e passam por sistema de torres para separação de propano. O propano separado é realimentado aos reatores loops, os monômeros restantes são retornados ao sistema do primeiro reator.

O polímero presente no filtro foi então alimentado ao segundo reator através de um sistema constituído de dois vasos chamados PIF-POF. Neste sistema, enquanto um vaso esta recebendo polímero do filtro, 2 barg, o outro está descarregando este ao segundo reator fase gás a 27 barg. É utilizado esse sistema para possibilitar a operação com atmosferas diferentes nos dois reatores.

No segundo reator, operando a temperaturas, pressões e composições semelhantes ao primeiro, é produzido cerca de 80% do polietileno, também com controle de densidade e peso molecular.

A corrente de gás e polímero que deixam este reator pelo controle de nível foi separada num segundo filtro separador operando a 2 barg. Enquanto o gás separado é recomprimido e retornado ao segundo reator por um compressor alternativo, o polímero seguiu para desativação do catalisador com vapor e posterior secagem com nitrogênio.

Por fim, o polímero final em forma de esferas de 2 mm é transportado com nitrogênio para silos intermediários. Dos silos intermediários o polímero segue para a aditivação e acabamento final em dois misturadores contínuos.

Na figura a seguir, foi montado um fluxograma simplificado do processo para uma melhor compreensão do método de polimerização do polietileno.

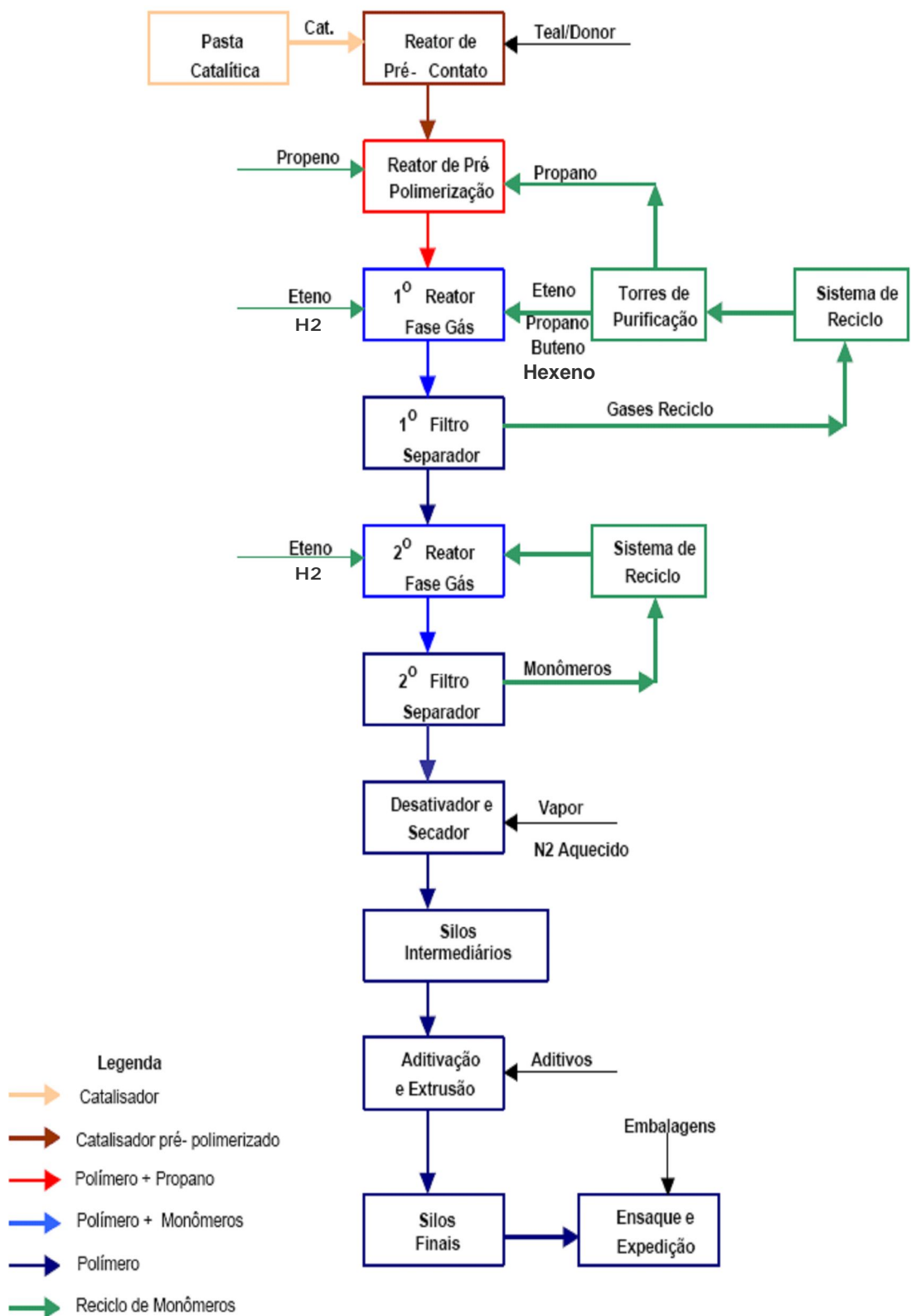


Figura 6: Fluxograma simplificado do processo.

Os dados de controle de processo da produção de polietilenos da Braskem são sigilosos, devido a isso, alguns dados foram ocultados e outros aproximados.

Na tabela abaixo é mostrados alguns principais valores utilizados no processo de obtenção do PEBDL e PEAD.

Tabela 6: Condições médias de operação e as principais características por famílias de Polietilenos:

	Parâmetro	1º Pré-poli	2º Pré-poli	1º RFG	2º RFG
PEBDL	Monômero principal	Propeno	Propeno	Eteno	Eteno
	Comonômero	-	2 % Buteno	Até 9% total Buteno/Hexeno	Até 20% total Buteno/Hexeno
	Temperatura (°C)	20	55	70	80
	Pressão (barg)	~ 25	~ 25	~ 25	~ 25
	Rendimento	80 g/g	280 g/g	3300 g/g	10000g/g
	<i>Melt Index</i>	-	-	MIF:0,5 ~4,0	MIF: 0,5 ~4,0
	Densidade	-	-	0,915 ~ 0,940	0,915 ~ 0,940
PEAD	Monômero principal	-	-	Eteno	Eteno
	Comonômero	-	-	-	<2% Buteno e ~3% Hexeno
	Temperatura (°C)	25	25	75	76
	Pressão (barg)	~ 25	~ 25	~ 25	~ 16
	Rendimento	-	-	3500 g/g	3500g/g
	<i>Melt Index</i>	-	-	MIF: 140	MIF: 11
	Densidade	-	-	> 0,960	0,947

4.2. Caracterização dos polímeros:

O índice de fluidez dos polímeros foi determinado em um plastômetro *Modular Melt Flow* da CEAST, utilizando-se o peso de 2,16 kg e temperatura de 190°C, conforme norma ASTM D 1238.

Primeiramente, as amostras dos reatores fase gás são colocadas em estufa a 90°C por 1 h, para remoção de gás residual incorporado. Após, o polímero é

aditivado com IB 215 (~100g), para ser inserida em uma pequena extrusora, onde sairá em formato de “espaguete”.

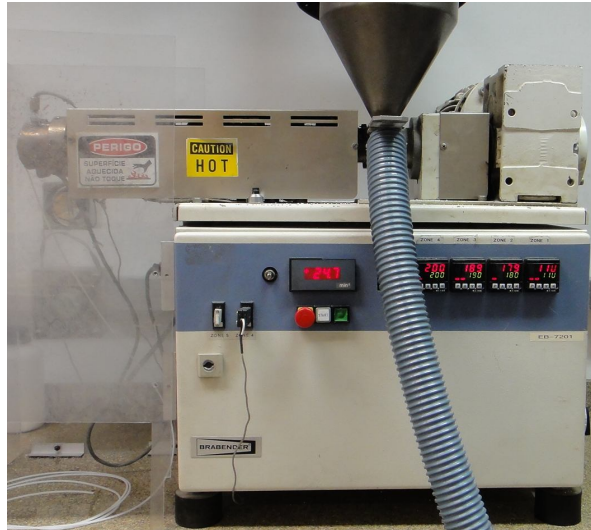


Figura 7: Extrusora para homogeneização da amostra.

Posteriormente é levada ao plastômetro onde é pré-aquecida a 190°C (4 min) e realizado uma compactação da amostra c/ pistão para remover espaços vazios dentro do equipamento e a amostra sair isenta de bolhas.

O equipamento realiza a leitura da análise pela quantidade de resina que escoar através de um orifício padrão do aparelho, operando na condição referencial de 190°C durante um intervalo de tempo pré-determinado. O resultado obtido é expresso em gramas por unidade de tempo (g/10 min).



Figura 8: Plastômetro para determinação do IF.

Nas análises para determinação da densidade dos polímeros foi utilizado o aparelho da ATS FAAR S.p.A. . A determinação da densidade foi realizada pelo método de coluna gradiente (água/isopropanol) a 23° C, com padrões codificados em cores na faixa de 0,8 a 1 g/cm³, conforme norma ASTM D 1505.

O polímero extrusado proveniente do plastômetro (já resfriada por 30 min) é colocado no interior da coluna e aguarda-se 30 minutos para sua estabilização. Após estabilização realiza-se a leitura frente aos padrões, e o valor da leitura é inserido em tabela do Excel que fornece o resultado da densidade em coluna em g/cm³.

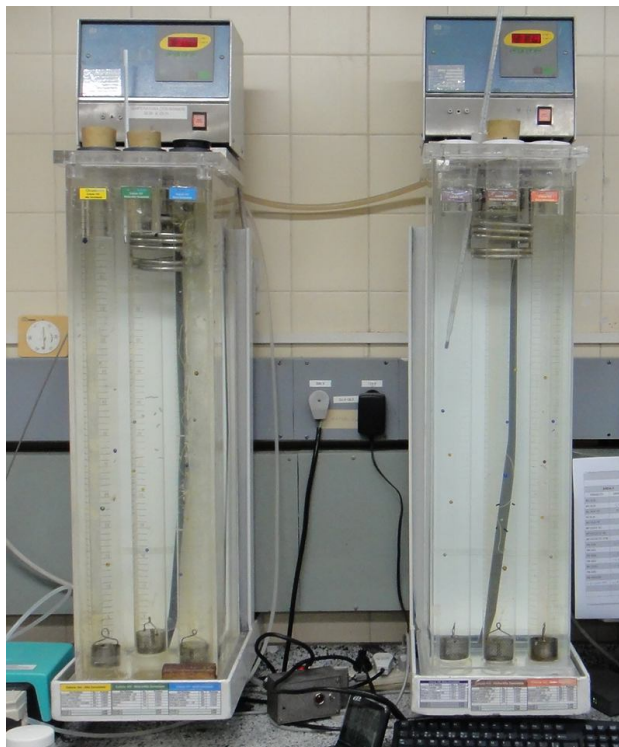


Figura 9: Aparelhos de determinação da densidade por coluna gradiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante as reações de polimerização, foram controladas e variadas a quantidade de hidrogênio e as quantidades de copolímeros utilizados para as análises de índice de fluidez e densidade, respectivamente.

Para as análises, foram utilizadas as relações de quantidade em moles de hidrogênio por quantidade em moles de eteno (H_2/C_2) e quantia em moles de copolímero por total de copolímero mais eteno. Neste último caso, para o buteno a relação foi expressa por $C_4/(C_4+C_2)$ e, para o hexeno, $C_6/(C_6+C_2)$.

5.1. Polietileno de Baixa Densidade Linear:

Na obtenção do PEBDL utilizando o catalisador ZN-A, o Alquil TEAL, Donor e copolímero buteno, verificaram-se a influência da quantidade de hidrogênio introduzido na reação na variação do Índice de Fluidez do polímero gerado.

As amostras foram coletadas, de hora em hora, em um momento de transição de resina de um IF baixo para alto. O gráfico abaixo mostra os dados obtidos para o primeiro reator fase gás (RFG1).

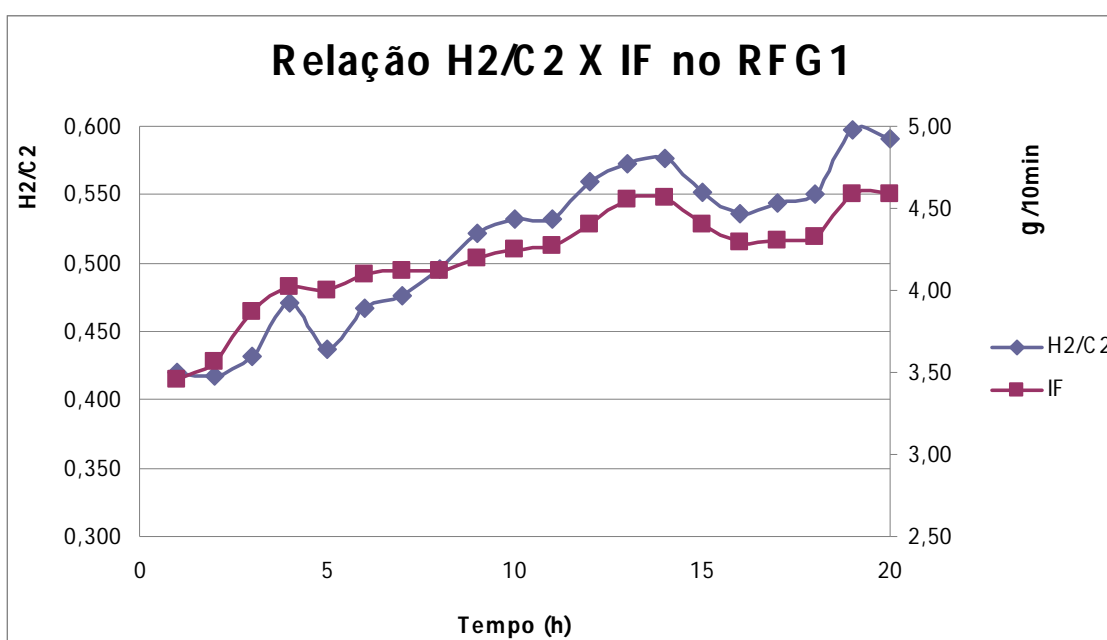


Figura 10: Relação H₂/C₂ versus IF no RFG1.

Para o segundo reator fase gás (RFG2) foi obtido os seguintes valores, conforme o gráfico a seguir.

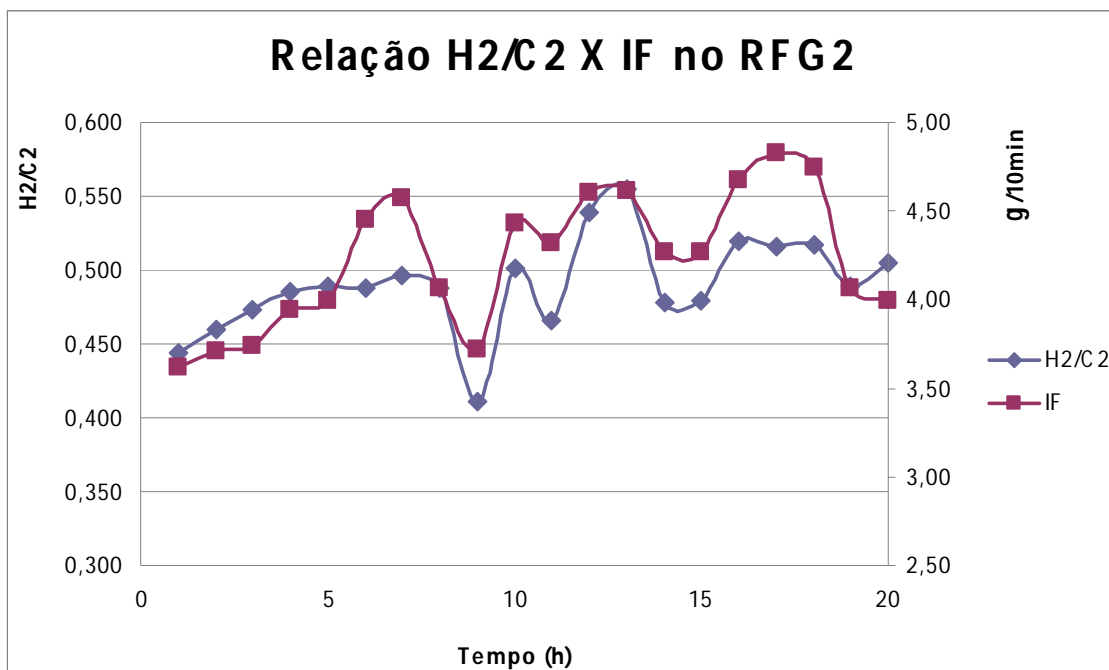


Figura 11: Relação H2/C2 versus IF no RFG2.

Nas figuras acima, observa-se uma clara correlação entre quantidade de hidrogênio e o índice de fluidez. Na figura 10 nota-se que com o aumento da relação H2/C2 têm-se um aumento no IF do polímero obtido. E na figura 11 com a variação de H₂ tem-se uma rápida resposta no índice de fluidez.

Isso ocorre, pois o uso de hidrogênio atua como terminador de cadeia, ao inserir-se, o hidrogênio termina a molécula de polímero e deixa um etil (CH₃) ligado ao titânio, de onde se inicia uma nova cadeia. Quanto maior a concentração de hidrogênio, com mais frequência ele interrompe as cadeias em crescimento, portanto, menor será a Distribuição do Peso Molecular (DPM) médio e com isso, maior o índice de fluidez.

Com relação à densidade, verificou-se a influência da inserção do comonômero buteno no polímero no primeiro reator fase gás, verifica-se a analogia no gráfico a seguir.

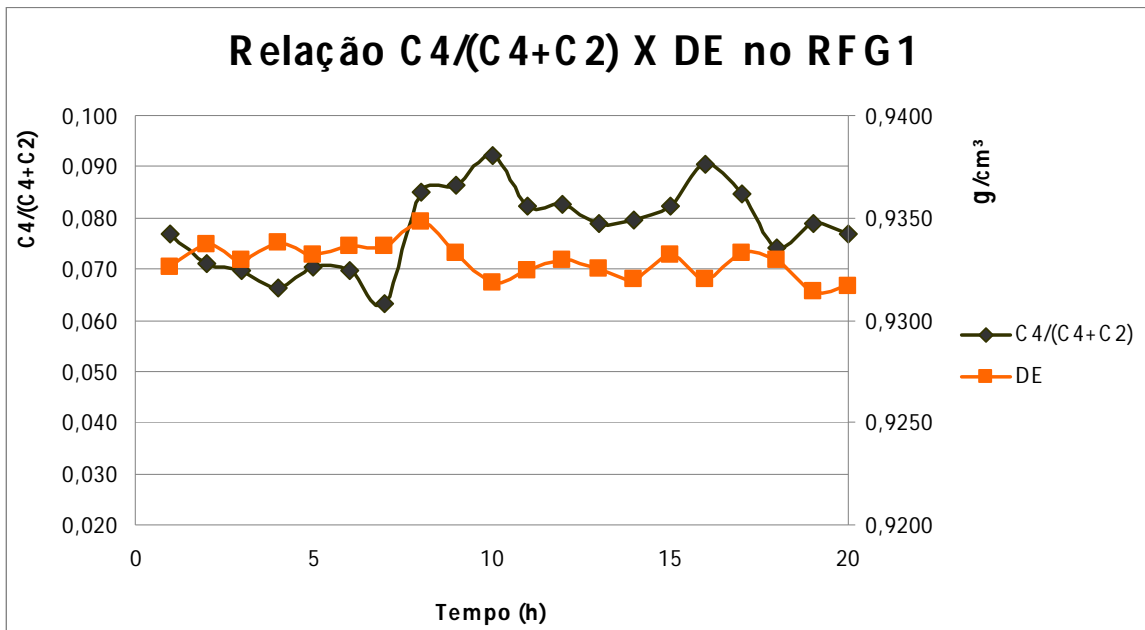


Figura 12: Relação $C_4/(C_4+C_2)$ versus DE no RFG1.

Para o segundo reator fase gás, foram obtidos os seguintes dados, conforme o gráfico abaixo demonstra.

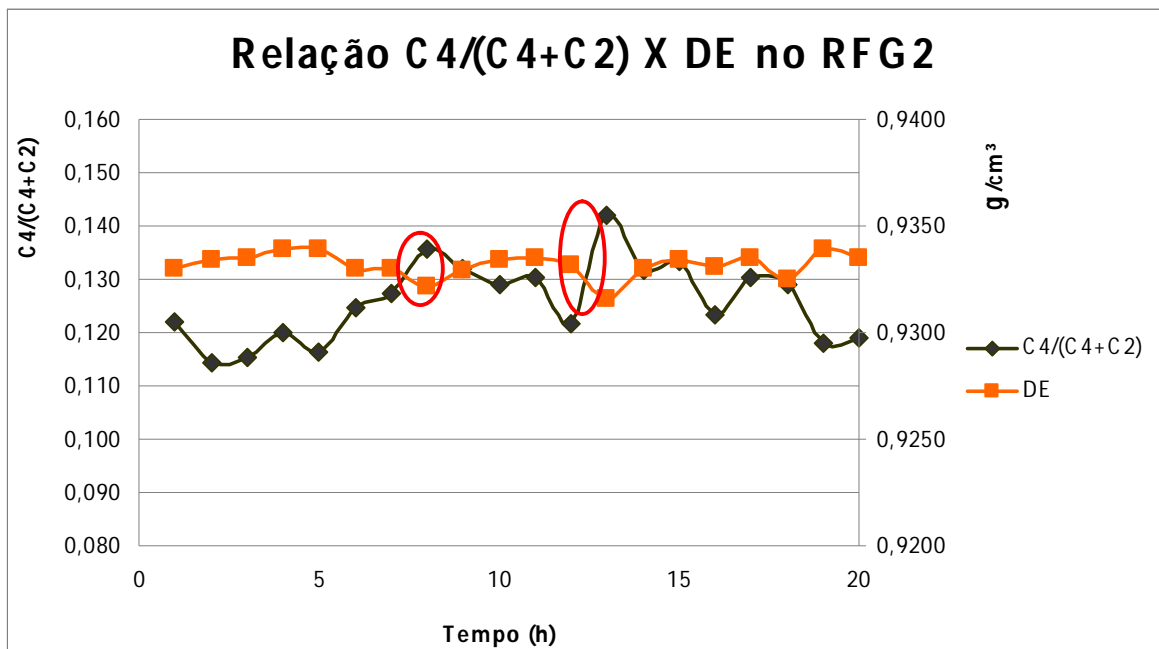


Figura 13: Relação $C_4/(C_4+C_2)$ versus DE no RFG2.

Para o primeiro reator (figura 12), observa-se nitidamente a influência da incorporação de buteno na densidade do polímero obtido. Conforme se tem uma diminuição da quantidade de buteno na reação, ocorre um aumento da densidade, devido a uma menor incorporação de ramificações na cadeia principal, o que ocasiona maior compactação do polímero.

O mesmo não se observa no segundo reator (figura 13), a exceção de alguns picos isolados. Mesmo com uma relação menor de buteno inserido, a densidade não aumenta consideravelmente. Isso ocorre devido à amostra do segundo reator ser uma mistura de polímeros produzidos anteriormente no primeiro reator com os novos reagidos no segundo. Apenas onde há um acréscimo considerável de buteno observa-se uma pequena diminuição da densidade.

Posteriormente, foi produzido PEBDL utilizando o mesmo catalisador ZN-A, Alquil TEAL e Donor, modificando apenas o copolímero, que passou a ser usado hexeno.

Verificou-se a influência da quantidade de hidrogênio introduzido na reação na variação do índice de fluidez do polímero gerado. O gráfico abaixo mostra os seguintes resultados para o primeiro reator fase gás.

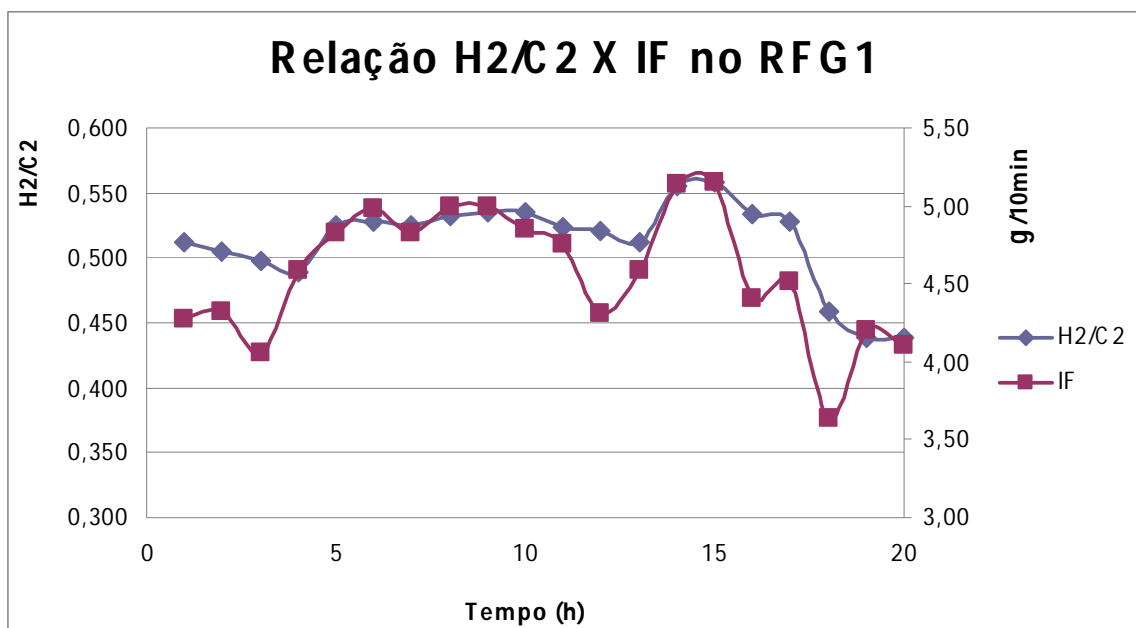


Figura 14: Relação H2/C2 versus IF no RFG1.

Para o segundo reator fase gás, os valores de índice de fluidez são mostrados no gráfico abaixo.

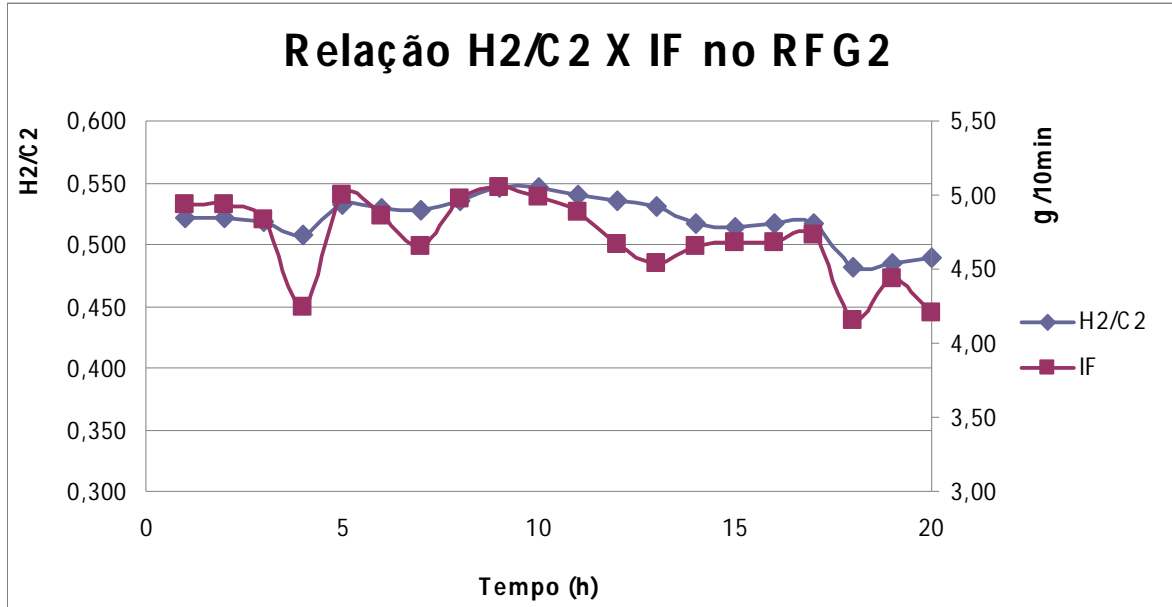


Figura 15: Relação H2/C2 versus IF no RFG2.

Também é perceptível a influência do hidrogênio no controle do índice de fluidez, tanto no primeiro reator, quanto no segundo reator fase gás. O hidrogênio causa um decréscimo do peso molecular e, com isso, gera um aumento do IF. No caso da figura 15, uma diminuição da relação de H2/C2 acarreta em uma diminuição do IF, ou seja, aumenta a viscosidade do polímero.

Para este PEBDL, o controle de densidade foi realizado utilizando o hexeno como copolímero. A relação C6/(C6+C2) com a densidade, para o primeiro reator fase gás, é mostrado no gráfico a seguir.

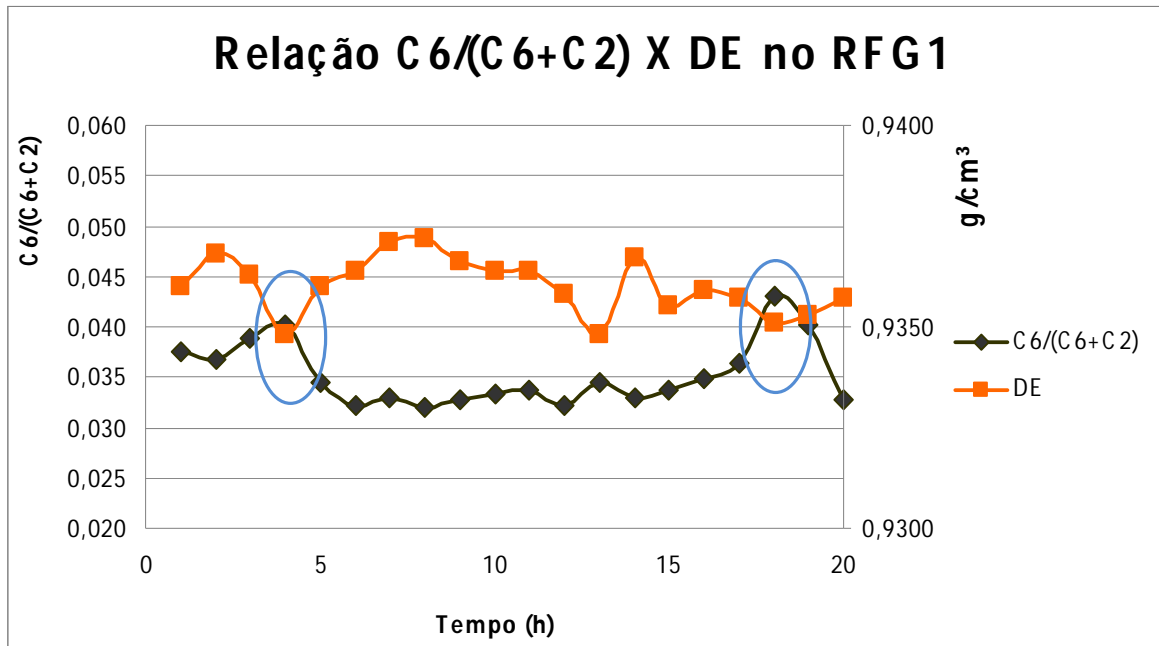


Figura 16: Relação C₆/(C₆+C₂) versus DE no RFG1.

Para o segundo reator fase gás, foi obtido a seguinte relação, ilustrada no gráfico abaixo.

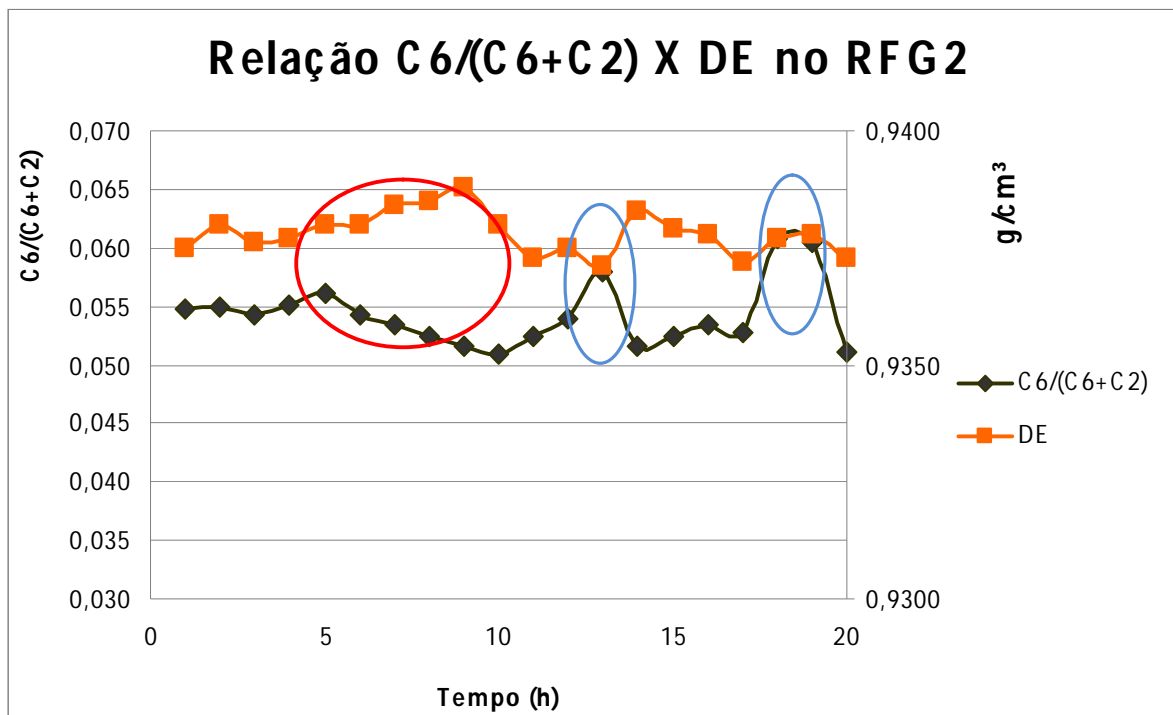


Figura 17: Relação C₆/(C₆+C₂) versus DE no RFG2.

Os pontos destacados por elipses azuis nas figuras 16 e 17 mostram novamente a grande influência que o acréscimo de copolímero causa na redução da densidade. E os pontos destacados pela elipse vermelha, na figura 17, mostram que quando se diminui a quantidade de comonômero, menor é a incorporação do mesmo e, conseqüentemente, maior a densidade.

5.1.1. Análise do Índice de Fluidez para o PEBDL:

Com base em históricos de produção, tem-se uma curva de resposta do IF à concentração de H₂ para o PEBDL, conforme ilustrada na figura abaixo.

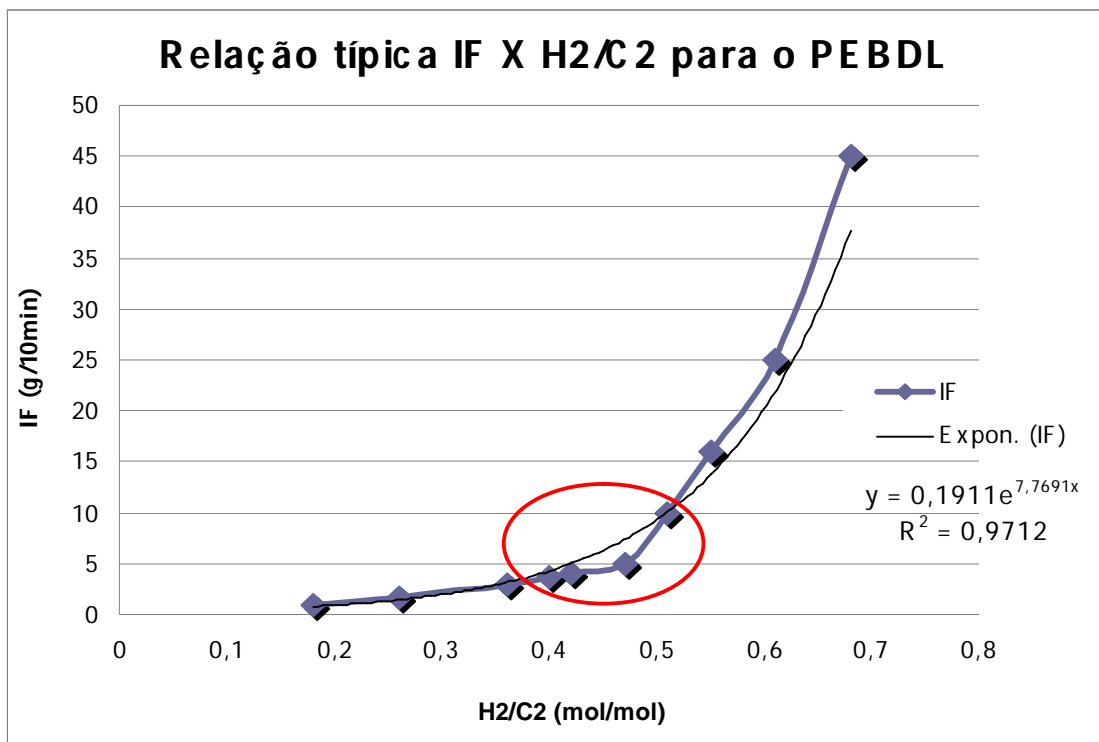


Figura 18: Relação típica IF versus H₂ para o PEBDL.

Para as amostras obtidas, a seguinte relação se apresentou conforme o esperado, dentro dos limites destacados pela elipse vermelha na figura acima. Os dados são apresentados no gráfico a seguir.

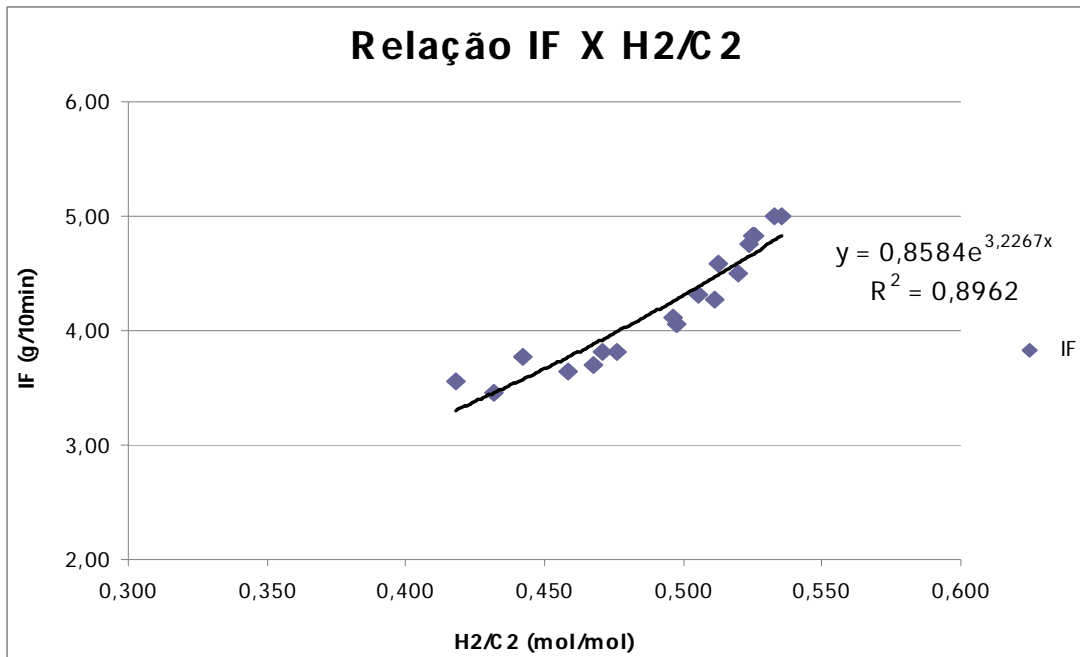


Figura 19: Relação IF versus H₂ para o PEBDL.

Percebe-se uma relação exponencial da variação do índice de fluidez com a concentração de H₂ para o PEBDL. Isso se deve ao fato de que quanto maior a concentração de H₂, maior é a disputa pelos sítios, dificultando o acesso do eteno à cadeia, reduzindo o peso molecular da mesma. Ainda acrescenta-se ao fato que o aumento da pressão de H₂ durante a polimerização reduz a atividade catalítica. A diminuição da eficiência do catalisador pode ser atribuída a alterações no estado de oxidação dos centros ativos ou de um envenenamento dos sítios ativos pelo hidrogênio.

É importante retomar que o IF avaliado na resina do segundo reator é o resultado da combinação da resina do primeiro reator com o que está sendo feito instantaneamente no segundo reator. Esta relação pode ser aproximada por:

$$\ln(\text{IF}_{\text{final}}) = \text{Split}_{\text{RFG1}} \cdot \ln(\text{IF}_{\text{RFG1}}) + \text{Split}_{\text{RFG2}} \cdot \ln(\text{IF}_{\text{RFG2}})$$

Sendo o *Split* a proporção de polímero que é feita em cada um dos RFG. Ele é calculado utilizando as vazões de monômeros e hidrogênio e controlado pela alimentação de eteno. E os valores de índice de fluidez expresso em logaritmo natural.

5.1.2. Análise da Densidade para o PEBDL:

Na prática e com base na literatura foi verificada a influência dos comonômeros no controle da densidade do polímero. Com os dados obtidos, construiu-se uma curva onde fosse claramente observado a relação densidade por comonômero, ilustrado na figura abaixo.

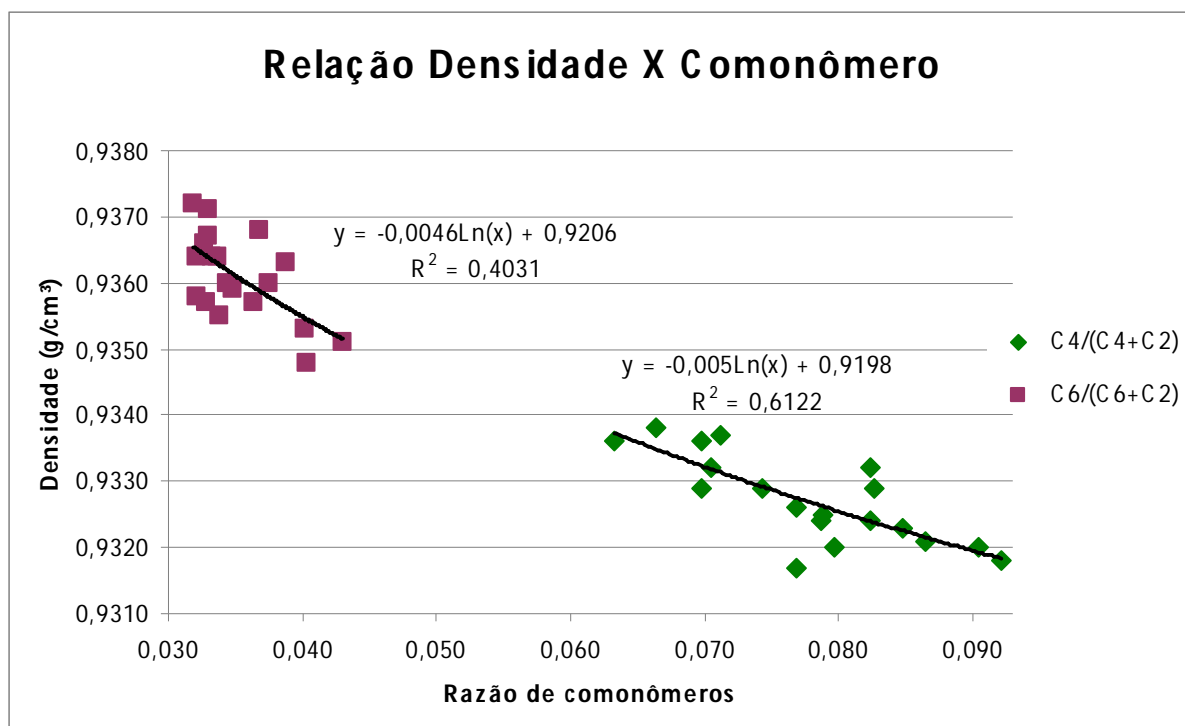


Figura 20: Relação Densidade versus Comonômeros para o PEBDL.

No gráfico acima é melhor visualizado a diminuição da densidade conforme se aumenta a razão de comonômero. Tanto no caso do buteno quanto no hexeno, a sua incorporação aumenta a ramificação das cadeias, tornando-as mais volumosas, e com isso diminuindo a sua densidade. E quanto mais se aumenta a razão de comonômero, mais decresce a densidade do polímero.

A opção entre incorporar buteno e/ou hexeno é definida pelo balanço: propriedades requeridas x preço que o mercado paga. Um produto com mesma densidade e IF feito com hexeno apresenta melhores propriedades mecânicas, mas a um custo maior do que com buteno.

5.2. Polietileno de Alta Densidade:

Já para o PEAD foi utilizado o catalisador ZN-B, o Alquil TIBAL, Donor e copolímeros buteno e hexeno.

As propriedades desejadas no PEAD são diferentes das do PEBDL, pois o PEAD é um polímero formulado para filmes destinados a serem transformados em “sacolas de supermercado” e “sacolas de frutas/verduras”, onde é requerida alta resistência ao rasgo, e ao mesmo tempo, alta processabilidade. Para a obtenção destas propriedades o polímero precisa ter uma larga distribuição de peso molecular, isto é obtido com o catalisador pré-polimerizado pelo fabricante que propicia larga DPM (ZN-B) e com condições extremamente diferentes nos reatores. Por causa disso, este polímero apresenta PM muito baixo no RFG1 e muito alto no RFG2.

A distribuição de peso molecular pode ser observada pelo índice de fluidez do polímero. Para o primeiro reator fase gás se obteve os seguintes valores de IF mostrados no gráfico abaixo.

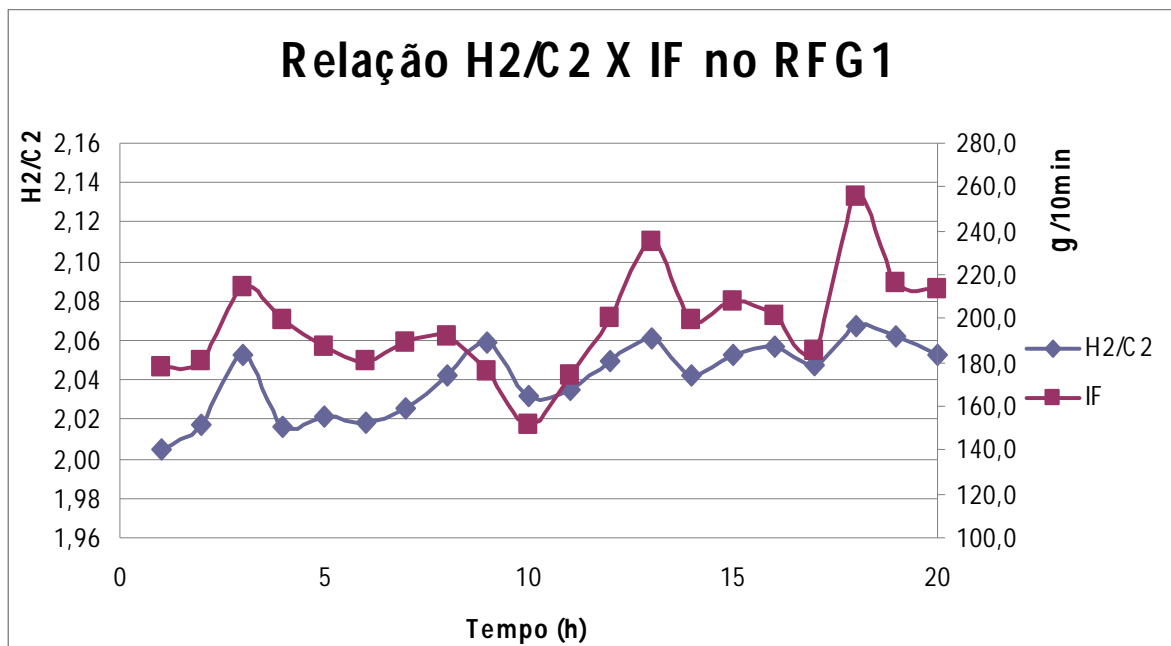


Figura 21: Relação H2/C2 versus IF no RFG1.

Para o segundo reator fase gás se obteve os seguintes valores de IF mostrados no gráfico abaixo.

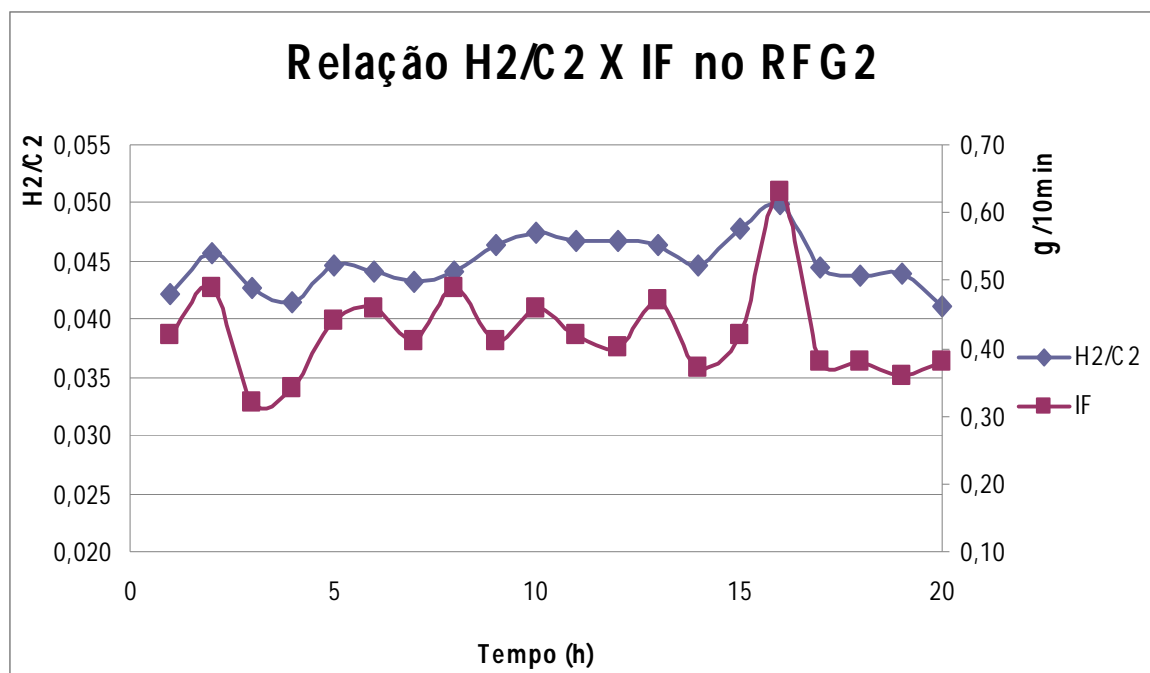


Figura 22: Relação H2/C2 versus IF no RFG2.

Nota-se que a razão de H2/C2 é muito maior no RFG1 do que no RFG2 e isso impacta diretamente no índice de fluidez do polímero obtido em cada reator. No primeiro reator obteve-se um IF em torno de 200 g/10min, enquanto que no segundo, em torno 0,45 g/10min. Esta bi modalidade confere alta processabilidade ao polímero com o alto IF no RFG1 e alta resistência mecânica com o baixo IF no RFG2.

Na maioria dos PEBDL, o IF em ambos os reatores é igual ou muito próximo, entretanto, em PEAD, eles são significativamente diferentes e isso impacta na avaliação do IF do RFG2 antes de alterações. Contudo, como já citado anteriormente, a relação H2/C2 é muito forte no controle da distribuição do peso molecular, uma baixa razão de H₂ no segundo reator, decresceu bruscamente o índice de fluidez do polímero.

No primeiro reator fase gás, para o PEAD, não é utilizado comonômero, pois a alta densidade requerida no RFG1 já é obtida com o resultado da reação no

segundo pré-polimerizador (reator loop em fase líquida) onde são utilizadas baixas concentrações de hidrogênio e buteno para ajustar viscosidade, densidade e temperatura de fusão do pré-polímero a valores semelhantes dos produtos pretendidos nos RFG. Os valores são mostrados no gráfico abaixo.

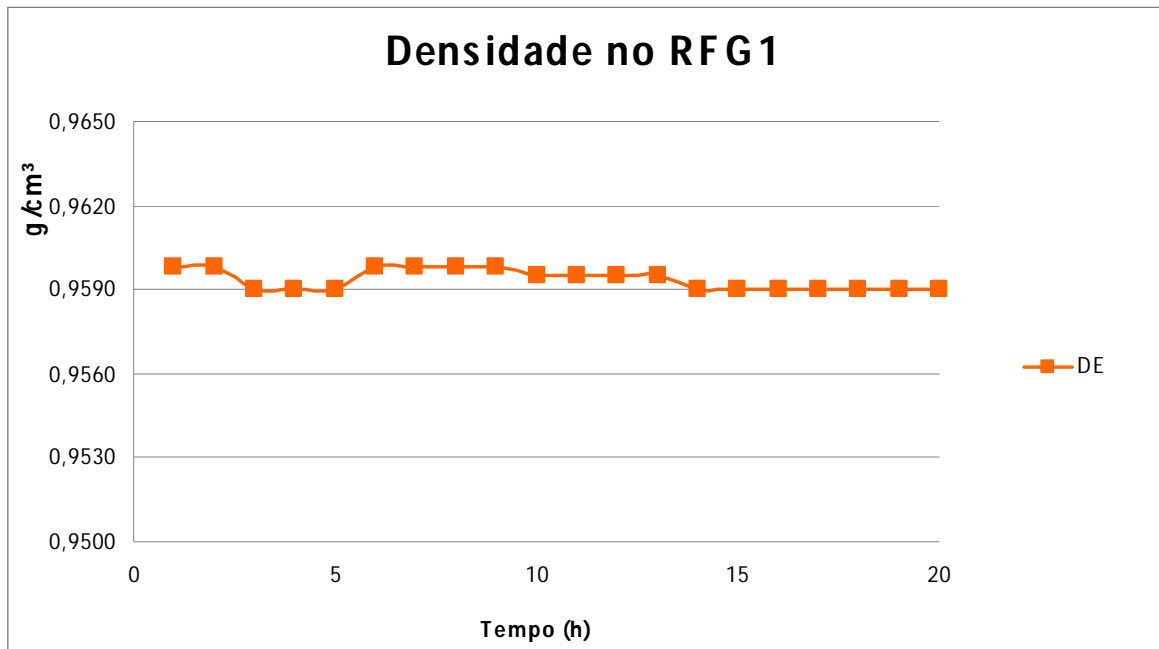


Figura 23: Valores de Densidade no RFG1 para o PEAD.

Como não é necessário incorporar comonômero no primeiro reator fase gás, não é notado variação na densidade do polímero. A densidade se mantém constante em torno de 0,960 g/cm³.

Já no segundo reator fase gás, a densidade foi controlada e variada com a inserção de buteno e hexeno na reação. As relações de comonômero e densidade são mostradas no gráfico a seguir.

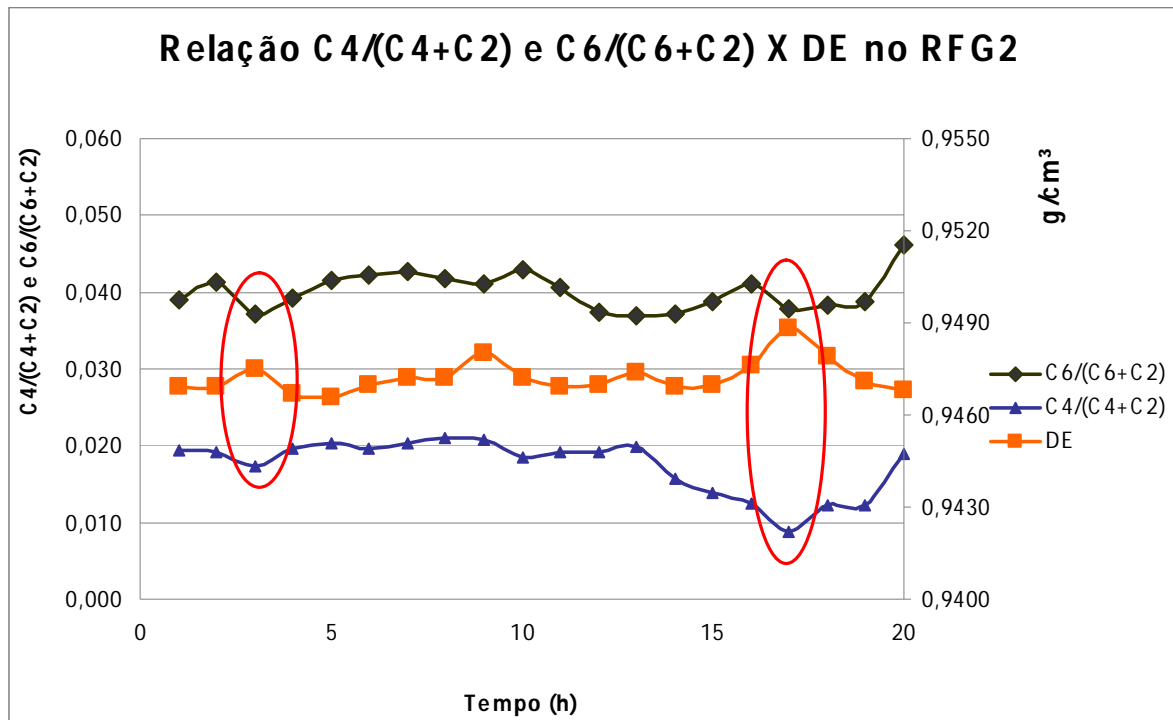


Figura 24: Relação C4/(C4+C2) e C6/(C6+C2) versus DE no RFG2.

Com a adição de buteno e hexeno, ocorreu uma diminuição da densidade do polímero de 0,960 para 0,9470 g/cm³, como era de se esperar. Os pontos destacados pelas elipses vermelhas na figura 24 mostram uma redução na razão dos comonômero ocasionando um aumento da densidade.

5.2.1. Análise do Índice de Fluidez para o PEAD:

Novamente foi possível montar uma relação entre o índice de fluidez com a razão de H₂/C₂ para o Polietileno de Alta Densidade. Para ambos os reatores fases gás, a afinidade é demonstrada nos gráficos a seguir.

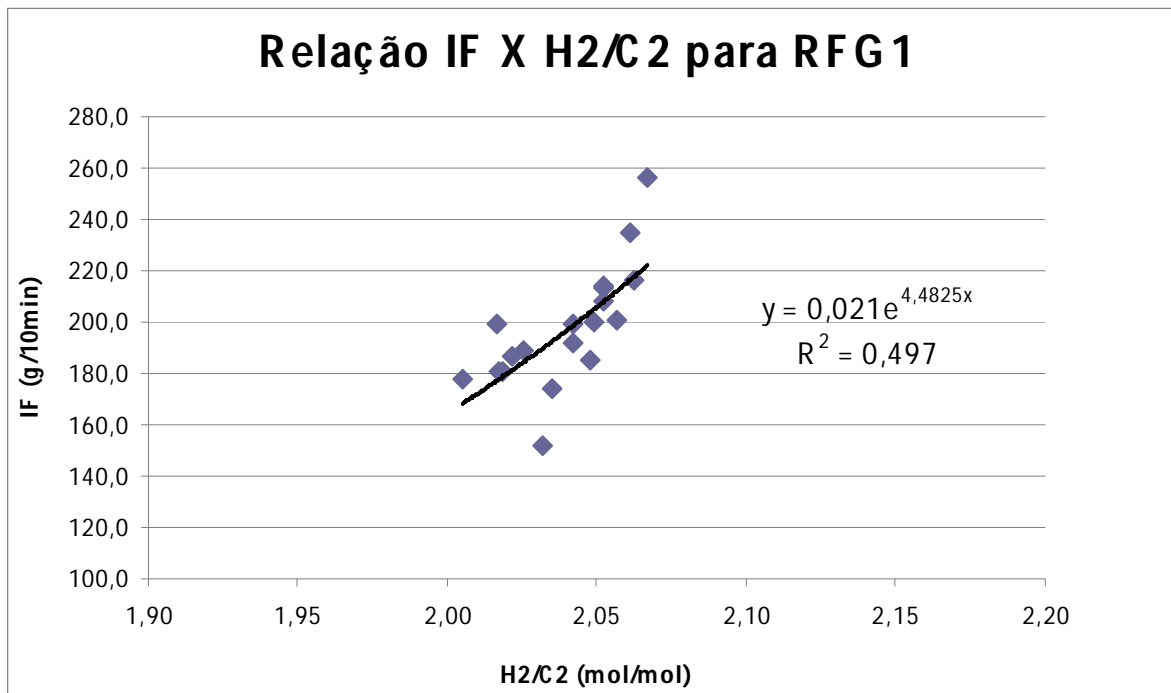


Figura 25: Relação IF versus H₂ para o PEAD no RFG1.

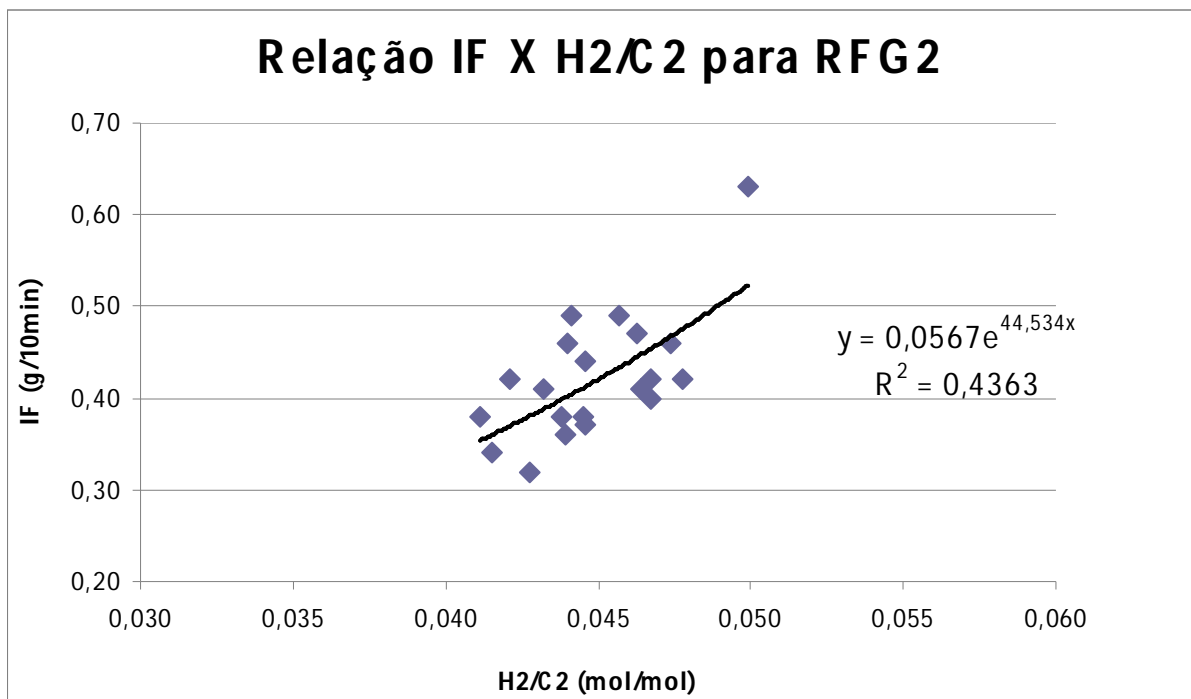


Figura 26: Relação IF versus H₂ para o PEAD no RFG2.

Foi possível construir as curvas de tendência demonstrando o acréscimo do índice de fluidez do polímero conforme se aumenta a razão de H₂ em cada reator fase gás.

Sobrepondo-se os dois gráficos, ilustrados nas figuras 25 e 26, em escala logarítmica, podem-se visualizar a proporcionalidade das relações de IF com o H₂/C₂ em ambos os reatores, conforme figura abaixo.

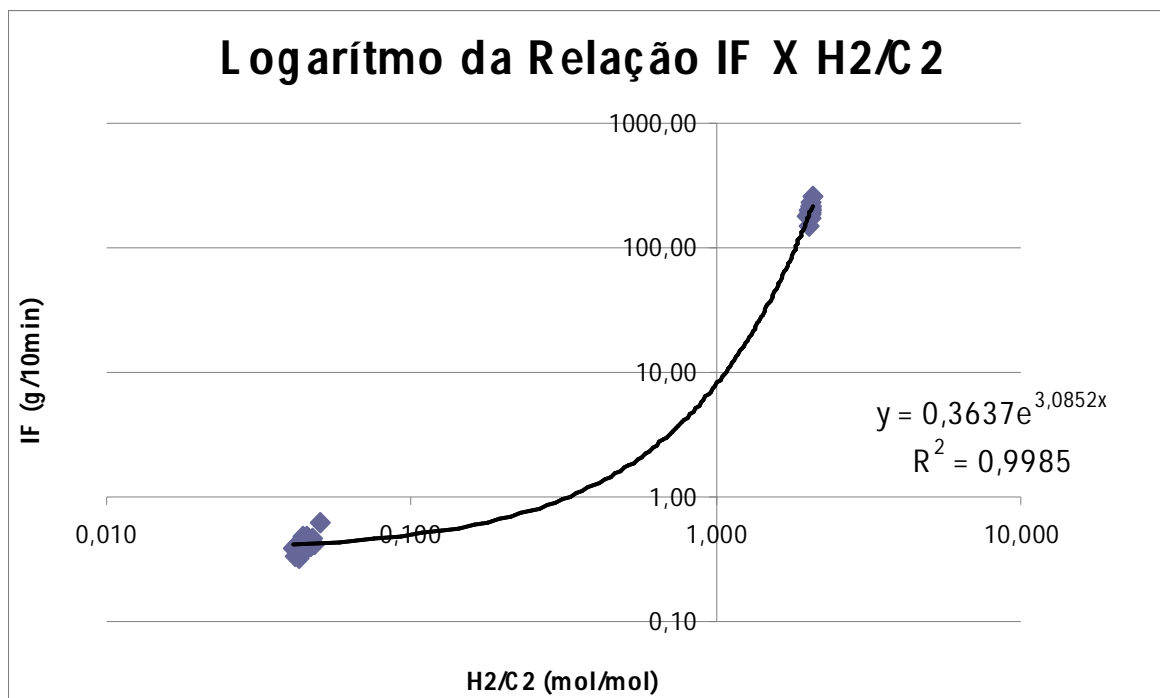


Figura 27: Relação logarítmica IF versus H₂ para o PEAD.

5.2.2. Análise da Densidade para o PEAD:

Com os dados de densidade obtidos no segundo reator fase gás, construiu-se uma curva onde fosse claramente observado a relação densidade por razão dos comonômeros incorporados, mostrado na figura a seguir.

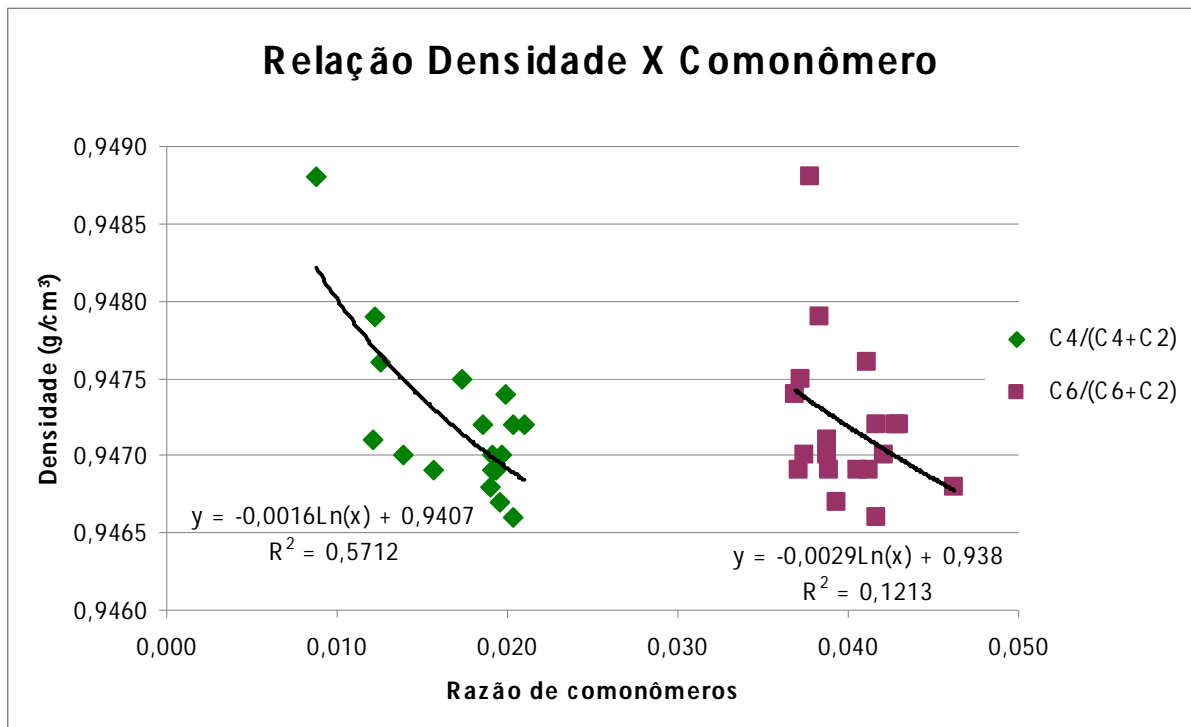


Figura 28: Relação Densidade versus Comonômeros para o PEAD.

Na figura 28 é vislumbrado, mais uma vez, a influência dos comonômeros na queda dos valores de densidade do polímero. A presença de comonômero na cadeia de polietileno produz ramificações que dificultam sua cristalização. Sendo assim, quanto maior o teor de buteno e hexeno adicionado menos será sua cristalinidade e, por conseqüência, menor sua densidade.

6. CONCLUSÃO

O estudo da incorporação de comonômeros e hidrogênio na variação das propriedades finais de índice de fluidez e densidade dos Polietilenos de Baixa Densidade Linear (PEBDL) e Polietilenos de Alta Densidade (PEAD), obtidos pelo Processo Spherilene, foi bastante satisfatório.

Verificou-se que o índice de fluidez pode ser controlado pela razão de hidrogênio por eteno nos reatores fase gás. Aumentando-se a relação H₂/C₂ têm-se um aumento no IF do polímero formado. Sabendo-se que o índice de Fluidez é uma medida indireta do peso molecular, ajusta-se o PM aumentando ou diminuindo a concentração de H₂.

Já o controle da densidade do polímero pode ser realizado pelo ajuste na vazão de comonômero. Foi demonstrado que quanto maior a incorporação de buteno e/ou hexeno, menor é a densidade do polímero obtido.

A preferência entre incorporar buteno e/ou hexeno fica em função das propriedades requeridas pelo preço do produto final. Um produto com mesma densidade e IF feito com hexeno proporciona melhores propriedades mecânicas, mas a um custo maior do que com buteno.

Por fim, foi extremamente proveitoso trabalhar e aprofundar o estudo na produção de polímeros termoplásticos. Trouxe, sem dúvida, um grande crescimento pessoal e profissional. Todo o conhecimento adquirido nas aulas, durante o curso de engenharia de materiais, foi possível praticar e desenvolver em um ambiente industrial.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho possibilitou o acompanhamento das características finais dos polímeros obtidos pelo Processo Spherilene através de análises de Índice de Fluidez e Densidade. O estudo poderia ser maior aprofundado introduzindo outras análises tais como Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para determinação do teor de comonômero incorporado e medidas de Viscosidade e de Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) para avaliação do Peso Molecular (PM) e sua distribuição (M_w/M_n). Assim poderia ser quantificada a influência do hidrogênio, buteno e hexeno nas propriedades do polímero.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Basell Polyolefins. *Spherilene Process and Services: Advanced Gas Phase Process for Polyethylene*. Catálogo 2006.
- [2] Dorneles, S. *Curso de Formação de Operadores: Processo Spherilene para produção de Polietilenos de Baixa Densidade Linear & Polietilenos de Alta Densidade*. Braskem S.A. Triunfo, Junho de 2004.
- [3] Peacock, A. J. *Handbook of Polyethylene*. Marcel Dekker Inc. New York, 2000.
- [4] Coutinho, F. M. B.; Mello I. L.; Santa Maria L. C. *Polietilenos: Principais tipos, propriedades e aplicações*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol:13 n°1. Pag.1-13, 2003.
- [5] Boor, Jr. J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press, New York, 1979.
- [6] Porri, L. *Os Anos 1954-1963 no Politécnico de Milão*. *Polímeros* vol.19 n°3. São Carlos, 2009
- [7] Roman, Ademar. *Polietileno PEBD: Processo de transformações*. 2° Ed. São Paulo: Érica, 1997.
- [8] ASTM D 1505-98: Standard test method for density of plastics by the density-gradient technique. USA: ASTM, 1998.
- [9] Salau. N. P. G. *Controle de Temperatura em Reatores de Polimerização em Fase Gasosa*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2004.
- [10] ASTM D 1238-00: Standard test method for melt flow rates of termoplastics by extrusion plastometer. USA: ASTM, 2000.
- [11] Balaji R. *Spherilene: Advanced Swing Gas Phase Technology for LLDPE/HDPE*. Basell Polyolefins. Triunfo, Janeiro de 2005.
- [12] Braskem S.A. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/> – Último acesso em 08/05/2010.
- [13] Canevarolo Jr, Sebastião V. - *Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros* - São Paulo: Artiber Editora, 2002.

- [14] Shirazi, M. M. H.; Ghafelebashi, S. M.; Marandi, R.; Salami-Kalajahi, M.; Sarraf, M. J. *Effect of Hydrogen on Synthesis of Polyethylene over Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst*. Department of Textile, Yazd University, Yazd, Iran. Petrochemical Research and Technology Company, Tehran, Iran.
- [15] Flores, T. M. *Modelagem da Copolimerização de Olefinas: Estudo da Aplicabilidade de Dados em Fase Líquida para a Fase Gás*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2006.
- [16] Neumann, G. A.; Osório, T. S.; Moreira, I. S.; Farina, L. A.; Fernandes, P. R. B. *Implementação De Controle Avançado Em Reatores Fase Gás De Uma Planta Industrial De Polietileno*. Disponível em: http://www.trisolutions.com.br/isa/BrazilAutomation2009_Braskem_APC19.pdf – Último acesso em 27/03/2010.
- [17] Quental, A. C.; Hanamoto, L. S.; Felisberti, M. I. *Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I. Determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos*. *Polímeros* vol.15 n° 4 São Carlos Out./Nov. 2005.