UNIDADE DE ENSINO SUPERIOR DE FEIRA DE SANTANA

LENISE CERQUEIRA AZEVEDO

ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA POLIMERAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO PEAD UTILIZANDO OS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA E NÍQUEL ALFA-DIIMINA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Feira de Santana

2020

LENISE CERQUEIRA AZEVEDO

ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA POLIMERAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO PEAD UTILIZANDO OS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA E NÍQUEL ALFA-DIIMINA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Orientadora: Prof. Msc. Fernanda Mansani Silva Gomes

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Feira de Santana

2020

LENISE CERQUEIRA AZEVEDO

ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA POLIMERAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO PEAD UTILIZANDO OS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA E NÍQUEL ALFA-DIIMINA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Feira de Santana, _____/_____/____

Banca Examinadora

Prof. Ma. Fernanda Mansani Silva Gomes

(Unidade de Ensino Superior de Feira de Santana)

Prof. Ma. Bianca Figuerêdo

(Unidade de Ensino Superior de Feira de Santana)

Prof. Ma. Vanessa Gomes Matos

(Unidade de Ensino Superior de Feira de Santana)

Dra. Gicélia Rodrigues

(Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará)

RESUMO

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um dos termoplásticos mais consumidos do mundo. É um produto da polimerização do polietileno, e sua produção em larga escala é de grande interesse industrial. Para viabilizar e elevar a performance do processo de produção, utiliza-se a rota catalítica heterogênea. Um tipo de sistema catalítico heterogêneo bastante estudado para o processo de polimerização é o sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta. Esse sistema é caracterizado pela combinação de compostos metálicos pertencentes a duas classes distintas, sendo uma formada pelos a sais de metais de transição e a outra conhecida como co-catalisadores pertence aos compostos organometálicos, que apresentam em sua estrutura metais (normalmente alumínio). O objetivo deste trabalho foi fazer um estudo comparativo, da performance de catalisadores Ziegler-Natta e níquel-alfa-diimina na polimerização de etileno para produção de PEAD, baseado na temperatura de polimerização, sendo o catalisador Ziegler-Natta INPRA o mais eficiente na obtenção de PEAD, apresentando atividade catalítica mais favorável na reação.

Palavras-chave: PEAD, catalisadores heterogêneos, Ziegler-Natta, complexos diimina, polimerização.

ABSTRACT

High Density Polyethylene (HDPE) is one of the most consumed thermoplastics in the world. It is a product of the polymerization of polyethylene, and its large-scale production is of great industrial interest. To make feasible and increase the performance of the production process, the heterogeneous catalytic route is used. A type of heterogeneous catalytic system widely studied for the polymerization process is the catalytic system of the Ziegler-Natta type. This system is characterized by the combination of metallic compounds belonging to two distinct classes, one formed by the transition metal salts and the other known as co-catalysts belongs to the organometallic compounds, which present in their structure metals (usually aluminum). The objective of this work was to make a comparative study, of the performance of Ziegler-Natta and nickel-alpha-diimine catalysts in the polymerization of ethylene for the production of HDPE, based on the polymerization temperature, with the Ziegler-Natta INPRA catalyst being the most efficient in obtaining of HDPE, showing a more favorable catalytic activity in the reaction.

Keywords:HDPE, heterogeneous catalysts, Ziegler-Natta, diimine complexes, polymerization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 EXEMPLO DE DIFERENTES ROTAS DE REAÇÃO: COM E SEM CATALISADOR 4

FIGURA 2 ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DO PEAD 11

FIGURA 3 MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA 15

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 CLASSIFICAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES CONFORME DEFINIÇÃO IUPAC 6

TABELA 2 TIPOS DE POLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES 8

TABELA 3 TIPOS DE EXTRUSÃO EM POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E PRODUTOS OBTIDOS 10

TABELA 4 ALGUMAS PROPRIEDADES DO PEAD 11

TABELA 5 PROPRIEDADES DO PEAD: ALTAMENTE LINEAR X BAIXO TEOR DE RAMIFICAÇÕES 12

TABELA 6 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE E MASSA MOLAR DO PEAD SOBRE OUTRAS PROPRIEDADES 13

TABELA 7 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE E MASSA MOLAR DO PEAD SOBRE OUTRAS PROPRIEDADES 21

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 TIPOS DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS 5

ESQUEMA 2 LINHA DO TEMPO DA EVOLUÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉ-RICOS 7

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 ATIVIDADE CATALÍTICA DO ZIEGLER-NATTA CO-CATALISADO COM TEA E INPRA.....23

GRÁFICO 2 TAXA DE FLUIDEZ NOS SISTEMAS TEA E INPRA ZIEGLER-NATTA 24

GRÁFICO 3 RENDIMENTO E ATIVIDADE CATALÍTICA UTILIZANDO NÍQUEL α DIIMINA.....25

GRÁFICO 4 TAXA DE FLUIDEZ COM CATALISADOR NÍQUEL A-DIIMINA 25

GRÁFICO 5 COMPARATIVO DA ATIVIDADE CATALÍTICO POR SISTEMA 26

SIGLAS E ABREVIAÇÕES

PEAD Polietileno de Alta Densidade

PEBD Polietileno de Baixa Densidade

ZN Ziegler-Natta

MFI Taxa de Fluidez

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO **1**

OBJETIVOS **3**

1.OBJETIVOS GERAIS 3

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 3

REFERENCIAL TEÓRICO 4

1. HISTÓRICO E DEFINIÇÃO DE CATÁLISE 4

2. PRODUÇÃO DE POLÍMEROS 7

3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE 10

4. POLIMERIZAÇÃO 14

4.1 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO 14

4.2 PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO 17

5. CATALISADORES NA OBTENÇÃO DE PEAD 19

5.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA 20

5.2 COMPLEXOS DIIMINA 20

METODOLOGIA 21

RESULTADOS E DISCUSSÃO 22

CONCLUSÃO 27

REFERÊNCIAIS BIBLIOGRÁFICAS 2

INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais que apresentam estrutura molecular composta por unidades simples que se repetem - monômeros – ligados entre si, por ligações do tipo *sp³*. As propriedades físicas dependem da massa molar, onde a variedade dos tipos de polímeros é devido a largas faixas de massa molar, o que pode ser considerado vantajoso comercialmente, por oferecer a possibilidade de produzir diversas grades de polímeros que podem atender a necessidades técnicas, de aplicação e de processamento variadas (CANEVAROLO JR, 2006; SILVA e SILVA, 2003). Gambetta (2001) acrescenta que os polietilenos são amplamente utilizados devido ao seu baixo custo, alta processabilidade e por serem quimicamente inertes. De acordo com Silva e Silva (2003), os polietilenos, são um exemplo de plásticos produzido via polimerização do etileno, que podem ser moldados e reprocessados sucessivamente, e utilizados na produção de chaveiros, sacos, frascos e filmes para embalagem. Segundo dados do "Perfil 2018" da ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria de Plásticos, esse setor emprega 312.834 pessoas e totaliza 11.127 empresas pelo Brasil com produção física de 6,2 milhões de toneladas e faturamento anual de R$ 78,3 bilhões. Os materiais plásticos possuem ampla utilização devida a elevada resistência, baixo custo e variabilidade de formas e cores, conferidas pelos aditivos utilizados, estando presentes no nosso dia-a-dia, seja na construção civil, nos materiais de engenharia, nas embalagens alimentícias, nas embalagens de cosméticos, no segmento médico-hospitalar ou no setor automobilístico, por exemplo (SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA, 2012).

Deste grupo, estão os Polietilenos de Alta Densidade (PEAD), definidos por Coutinho (2003) como polietilenos de estrutura altamente cristalina, linear de baixo teor de ramificações, onde a força de van der Waals agem com maior intensidade aumentando a cristalinidade. Representam 13,5% do consumo de polímeros no Brasil (ABIPLAST, 2018), sendo o terceiro polímero termoplástico consumido no mundo, destinados a fabricação de frascos, bombonas, tanques de combustíveis, sacos plásticos e revestimentos de fios (WOLF, 2004).

Para a produção de polímeros através das poliolefinas um processo catalítico é bastante explorado, uma vez que, a utilização de catalisadores garante maior eficiência nos processos de polimerização, menor tempo reacional, melhor performance de processo e menores custos de produção (HUANG *et al.*, 2008). Esses

processos fomentam não só a indústria e o comércio, mas também os institutos de pesquisa na área, para inovações tecnológicas na busca de sistemas catalíticos mais econômicos, que ofereçam melhores condições de processo para produção dos mais variados tipos de materiais, atingindo novos nichos, mercados e aplicações (MARQUES *et al.*, 1998).

As pesquisas neste setor, são marcadas, no Brasil, pela figura de Eloisa Biasoto Mano (1924-2019), criadora do primeiro grupo de estudos de polímeros do Brasil no Instituto de Macromoléculas da UFRJ. Mundialmente, as inovações em produção de polímeros têm como marco, o desenvolvimento dos catalisadores organometálicos por Karl Ziegler (1898-1973) e a sua utilização por Giulio Natta (1903-1979), que dividiram o prêmio Nobel de Química em 1963 por este feito, e posteriormente esses catalisadores ficaram conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta (CANEVAROLO JR, 2006).

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo comparativo sobre a performance de catalisadores do tipo Ziegler-Natta e complexos diimina na reação de polimerização de etileno para a obtenção de PEAD, demonstrando assim qual dos catalisadores é mais viável, a nível de processo.

OBJETIVOS

1. Objetivos gerais

Realizar estudo comparativo da performance de catalisadores Ziegler-Natta e níquel-alfa-diimina na polimerização de etileno para produção de PEAD.

2. Objetivos específicos

- Analisar o efeito das diferentes temperaturas de polimerização na performance dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta e diimina;
- Analisar as propriedades obtidos produzindo PEAD com diferentes co-catalisadores para o Ziegler-Natta;
- Avaliar e comparar o índice de fluidez, rendimento e atividade catalítica do PEAD produzidos a partir dos catalisadores Ziegler-Natta e níquel-alfa-diimina.

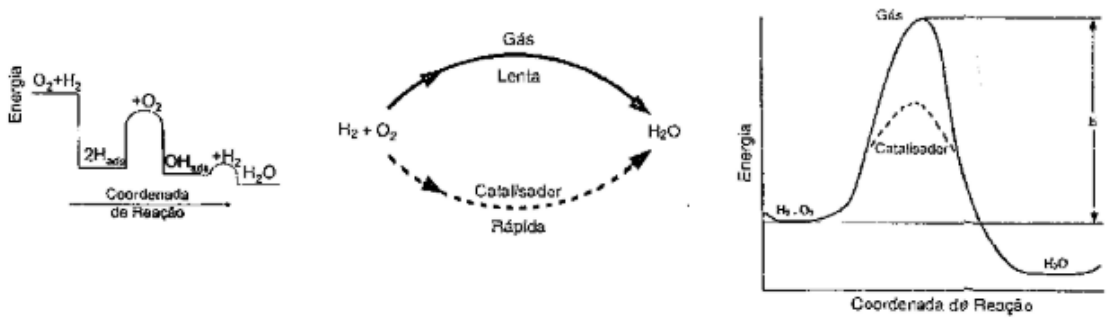
REFERENCIAL TEÓRICO

1. HISTÓRICO E DEFINIÇÃO DA CATÁLISE

A catálise é a ocorrência, estudo e utilização do catalisador, e de processos catalíticos, ou seja, a ação do catalisador. Os catalisadores, por sua vez, são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas para aumentar a velocidade das reações, sem afetar o equilíbrio, através de um novo mecanismo de reação energeticamente mais favorável, gerando produtos mais rapidamente que nas rotas convencionais, como demonstrado na Figura 1 (FAJARDO, 2004; FOGLER, 2009).

O desenvolvimento de catalisadores constitui parte da busca constante para o aumento de rendimento dos produtos, seletividade das reações e processos mais eficientes. Em um processo catalítico, quando os reagentes estão na mesma fase que o catalisador, sejam eles gasosos ou líquidos, a catálise é caracterizada como homogênea, ainda que os produtos gerados pertençam a uma fase diferente (CORDEIRO *et al.*, 2011; ENDRES, 2004). Quando o processo se caracteriza por reagentes, produtos e catalisadores em fases distintas, sendo o catalisador em fase sólida na maioria das vezes, a catálise é heterogênea, e a reação acontece em pontos da superfície do sólido denominados sítios ativos.

FIGURA 1 – EXEMPLO DE DIFERENTES ROTAS DE REAÇÃO: COM E SEM CATALISADOR



Fonte: Fogler (2009).

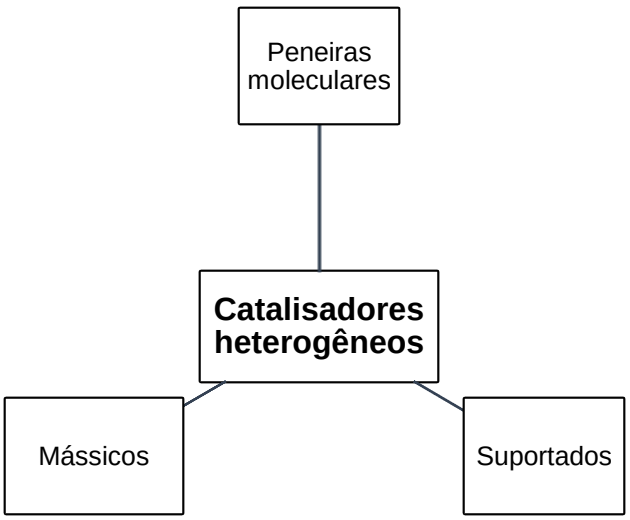
A catálise homogênea é muito empregada, principalmente na produção de biodiesel, na transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino, sendo

este o processo mais comum, que utiliza, na maioria das vezes, os catalisadores alcóxidos metálicos, podendo ser adicionados diretamente ao meio reacional ou produzidos realizando a dissolução do hidróxido de sódio ou de potássio no álcool que será o agente de transesterificação (RAMOS *et al.* 2011).

A catálise heterogênea tem ampla aplicação industrial, principalmente no setor petroquímico. A velocidade da reação que ocorre por catálise heterogênea, é proporcional a quantidade de sítios presentes na superfície do catalisador, assim como o número de sítios cresce proporcionalmente com a sua área superficial (FAJARDO, 2004). São os catalisadores mais explorados na indústria, devido a facilidade na separação do catalisador, o que minimiza problemas relacionados a corrosão, facilita regeneração, tem menores custos de manutenção associados além de minimizar a geração de efluentes (SILVA, 2010; SILVA *et al.*, 2008).

O Esquema 1, apresenta os tipos de catalisadores heterogêneos:

ESQUEMA 1 - TIPOS DE CATALISADORES HETEROGÊNEO



Fonte: adaptado de Fajardo (2004).

As peneiras moleculares, como as zeólitas, são sólidos de origem mineral, com porosidade definida, capaz de realizar adsorção seletiva devido à sua alta capacidade de distinção molecular, composta pelo encadeamento de unidades do tipo XO_4, onde

X é um átomo de silício ou alumínio, coordenados por 4 átomos de oxigênio (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

A Tabela 1, mostra a classificação IUPAC para os materiais porosos de acordo ao diâmetro de poros

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES DE ACORDO DEFINIÇÃO IUPAC

CLASSIFICAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES	D_P (DIÂMETRO DE POROS)
Microporosas	≤ 2 nm
Mesoporosas	entre 2 e 50nm
Macroporosas	> 50 nm

Fonte: adaptado de Fabiano (2010)

.Esta classificação, auxilia na caracterização das peneiras moleculares e na designação do tipo de aplicação.

Os catalisadores mássicos são aglomerados, onde toda a sua massa é composta por substâncias ativas, como por exempl

o o Fe, utilizado para catalisar a reação de síntese de amônia (FAJARDO, 2004). De acordo com Pereira (2016), para que a atividade catalítica de um catalisador mássico seja aumentada, os componentes sólidos metálicos adicionados necessitam ter alta porosidade.

Catalisadores suportados, como por exemplo o Paládio sobre Mordenita, são constituídos por uma fase ativa de natureza química diferente do suporte, que geralmente não tem atividade catalítica, mas confere maior porosidade e maior resistência mecânica à fase ativa. Este suporte, se utilizado isoladamente não viabiliza a reação química desejada (FAJARDO, 2004).

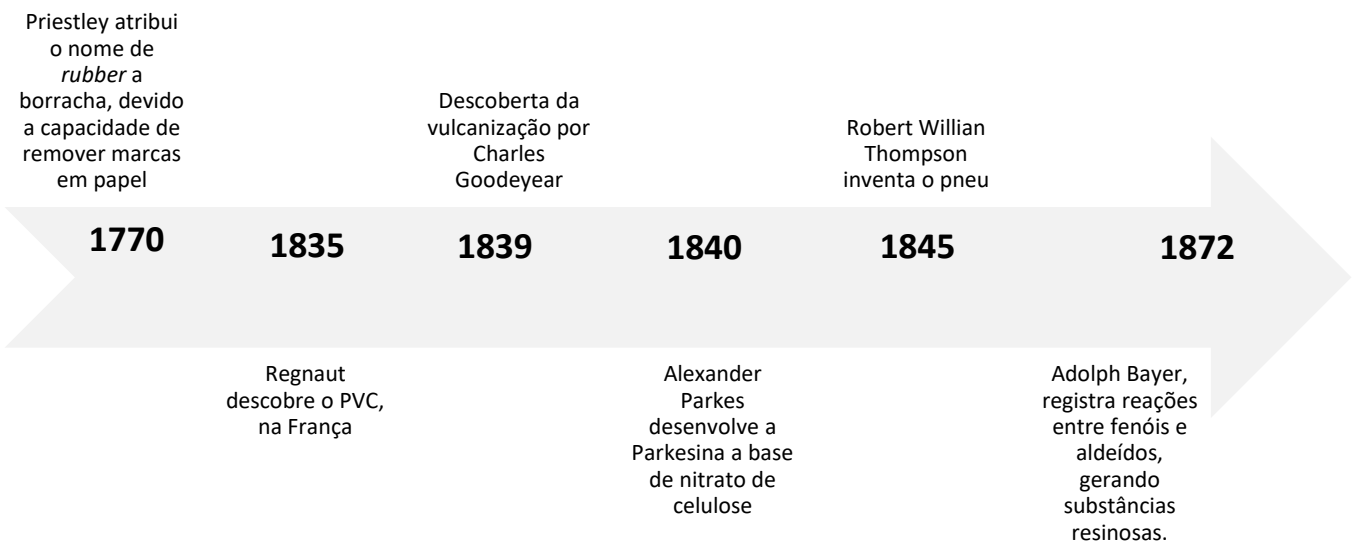
Em seu trabalho, Silva (2011) reforça que o suporte catalítico permite que os reagentes alcancem a fase ativa do catalisador aumentando a área superficial de fase ativa do catalisador. Alguns suportes como o Al_2O_3, SAPO-5 e as zeólitas Y, por exemplo, quando sintetizados, apresentam vacâncias de elétrons em sua estrutura, o que confere atividade catalítica, sendo denominado de catalisadores bifuncionais.

2. PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros, são todos os materiais plásticos, as borrachas naturais e sintéticas, as fibras e os adesivos. A difusão do termo *polímero* foi dada pelo químico Berzelius em 1832, para definir substâncias que possuem os mesmos elementos químicos, mas que não possuíam necessariamente as mesmas propriedades, como os produtos de "união" de monômeros de etileno e do buteno (HAGE JR., 1998; MANO, 1991).

O Esquema 2 abaixo, demonstra a linha do tempo da descoberta e evolução dos materiais poliméricos ao longo da história.

ESQUEMA 2 – LINHA DO TEMPO DE EVOLUÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS



Fonte: adaptado de Gorni (2003).

Os processos de polimerização começaram a ser difundidos a partir do século XX o que viabilizou a produção de polímeros termoplásticos (GORNI, 2003). A Tabela 2 demonstra os principais tipos de polímeros termoplásticos e suas diversas aplicações e principais características.

TABELA 2 – TIPOS DE POLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES

TIPOS	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	APLICAÇÕES
PET (Politereftalto de etileno)	Impermeáveis e leves	Embalagens alimentícias, ban- dejas termoformadas, filmes metalizados, fibras têxteis
PEAD (Polietileno de alta densidade)	Rígidos e com elevada resistência mecânica e química	Tampas de refrigerantes, potes para freezer, engradados e brinquedos
PVC (Policloreto de Vinila)	Rigidez e resistência a temperatura	Tubos, conexões e cabos elétricos
PEBD (Polietileno de Baixa Densidade)	Flexíveis, leves e transparentes	Sacaria industrial, tubos de irrigação e mangueiras
PP (Polipropileno)	Resistência a mudança de temperatura, brilhantes e rígidos	Embalagem para alimentos, produtos têxteis e cosméticos
PS (Poliestireno)	Rígidos e leves	Copos descartáveis, produtos para construção civil e autopeças

Fonte: Adaptado de SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA (2012).

Para atender a variedade de produtos obtidos dos diversos materiais poliméricos termoplásticos, vários métodos de processamento são empregados, para melhor atender as especificações e o tipo do produto.

No Brasil, em 2018, segundo dados da ABIPLAST:

- 33% dos produtos obtidos a partir dos termoplásticos, eram transformados pelos processos de Injeção;
- 1% por rotomoldagem;
- 1% por transformação a vácuo e
- 65% por processos de extrusão, onde, 24% é por extrusão de chapas, 39% extrusão de filmes, 2% extrusão de monofilamentos, 25% extrusão de perfis e 10% extusão de sopro.

O processo de injeção combina 3 variáveis de processo importantes: pressão, temperatura e tempo. Ocorre inicialmente, com aquecimento do polímero para redução da viscosidade, para que o mesmo seja pressurizado para dentro da cavidade, em seguida o produto é moldado, onde é injetado tomando a forma das cavidades, e ao final do processo o produto é resfriado, para recuperar a rigidez. Usualmente, esse processo é aplicado para a produção de baldes, bacias, tampas e caixas (FILHO,1996 ;SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA, 2012).

Para produção de peças ocas, como caixas d’água e tanques, manequins e peças técnicas, o processo de transformação utilizado é por rotomoldagem, em que o polímero a ser conformado, é adicionado ao molde, na forma de pó, para facilitar a fusão, e o molde é movimentado dentro de uma estufa para que todo o molde seja recoberto, e por final, este é resfriado e desmoldado (ABIPLAST, [S.d.]).

A transformação a vácuo consiste no aquecimento de chapas, que serão submetidas ao vácuo, para eliminar o ar na interface chapa-molde, permitindo a formação da peça final, como bandejas e autopeças (ABIPLAST, 2017).

Os processos de extrusão são os mais utilizados na indústria de transformação de polímeros, sejam eles no segmento plástico ou borracha. A extrusão apresenta uma excelente relação desempenho/custo, principalmente a extrusão por rosca simples (COAQUIRA, 2008).

O objetivo na extrusão é transportar e fudir o polímero através de um cilíndro, parafuso ou bomba de Arquimedes, de acordo definição de Coaquira (2008), onde o material fundido é comprimido sobre uma matriz para obter a forma desejada do produto, originando assim chapas, perfis ou filmes, para receberem acabamento ou passarem por outros processos posteriormente (ABIPLAST, 2018).

A extrusão de termoplásticos pode acontecer de várias formas, conforme exposto no Tabela 3, a depender do produto final que se deseja obter.

TABELA 3 – TIPOS DE EXTRUSÃO EM POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E PRODUTOS OBTIDOS

TIPO DE EXTRUSÃO	PRODUTOS OBTIDOS
Sopro	Garrafas, garrafões, frascos de cosméticos e tanques de combustíveis.
De perfil	Tubos, cabos, fios e mangueiras
De chapas	Chapas e lâminas para utlização em peças que termoformadas, e materias da linha branca, como eletrodomésticos
De filmes	Filmes e películas finas para peças e embalagens flexíveis

Fonte: adaptado de ABIPLAST (2018)

3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

O polietileno de alta densidade, conhecido por PEAD ou HDPE, foi produzido pela primeira vez em 1953, pela empresa Du Pont, sob a marca comercial *Polithene*. Em 1958, surge nos Estados Unidos, a primeira embalagem de PEAD, produzida por moldagem a sopro (GORNI, 2003). Obtido a partir do eteno, geralmente pelo processo catalítico Ziegler-Natta, é um polietileno de estrutura altamente cristalina que apresenta baixa ou nenhuma ramificação conforme Figura 2 (SILVA, 2013).

FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DO PEAD

Fonte: adaptado de Wolf (2004)**.**

Esta linearidade nas cadeias, atrelada a alta densidade, contribui para que a orientação, o alinhamento e o empacotamento sejam mais eficientes, portanto com maior cristalinidade se comparado ao PEBD, além da baixa permeabilidade (ENDRES, 2004; LIMA, 2014; WOLF, 2004). A Tabela 4 ilustra algumas das principais propriedades químicas e físicas dos PEAD.

TABELA 4 – ALGUMAS PROPRIEDADES DO PEAD

Densidade (g/cm³)	0,94 - 0,97
Resistência à tração (MPa)	1.060 - 1.380
Tensão de Ruptura (MPa)	22 – 31
Dureza (Shore D)	66 – 73
Alongamento de ruptura (%)	10 - 1.500
Temperatura de Fusão (°C)	125 – 132

Fonte: adaptado de Freitas (2018).

Com o aumento do teor de ramificações na cadeia do polímero é gerada redução na cristalinidade, e consequentemente, redução nas propriedades mecânicas, como por exemplo, aumento na alongamento de ruptura e redução da resistência a tração (LIMA, 2014).

A introdução de co-monômeros na produção de PEAD, como o 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, são frequentemente utilizados para modificar a densidade. O teor utilizado não deve ser superior a 2%, e reduz sensivelmente a cristalinidade (WOLF, 2004).

A tabela 5, demostra comparativamente, a variação das propriedades entre PEAD com estrutura altamente linear e com baixo teor de ramificações.

TABELA 5 – PROPRIEDADES DO PEAD: ALTAMENTE LINEAR X BAIXO TEOR DE RAMIFICAÇÕES

PROPRIEDADES	ALTAMENTE LINEAR	BAIXO TEOR DE RAMIFICAÇÕES
Densidade (g/cm³)	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Temp. de fusão (°C)	128 – 135	125 – 132
Resistência à Tração (MPa)	25 – 45	20 – 40
Resistência ao Cisalhamento (MPa)	20 – 38	20 – 36

Fonte: Adaptado de Lima (2014)

Há sensível redução nas faixas de todas as propriedades citadas acima, devido ao baixo teor de ramificações no polímero. Muitas das propriedades do PEAD podem ser bem aproveitadas para designar ao melhor processo de transformação e produto desejado. A dureza, combinada a baixa permeabilidade e a alta resistência ao termofissuramento, permite que esse tipo de polietileno seja utilizado para produção de embalagens de detergentes, alvejantes e óleos para motores (ENDRES, 2004).

A baixa temperatura de transição vítrea, conforme elucidado por Endres (2004), permite que o PEAD seja utilizado para fabricação de plásticos e filmes para usos a baixa temperaturas. As propriedades de baixa permeabilidade, alta rigidez e resistência a corrosão , garantem as tubulações de PEAD um excelente desempenho para redes de água, esgoto e gás natural (FREITAS, 2018).

A densidade e a massa molar média, segundo Wolf (2004), são variáveis que podem ser controladas durante o processo, interferindo em outras propriedades físicas e químicas. O índice de fluidez representa o inverso da viscosidade, e se relaciona com a massa molar. A baixa taxa de fluidez, por exemplo, indica viscosidade

alta. A razão entre o MFR a 21,6g e 5g indica a FRR, que é utilizada para estimar a taxa de polidispersão de polímeros, podendo aplicar massas de 21,6 e 5g a 190°C.A Tabela 6 demonstra a interferência da variação da densidade e massa molar média sobre as propriedades dinâmicas.

TABELA 6 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE E MASSA MOLAR DO PEAD SOBRE OUTRAS PROPRIEDADES

	AUMENTO DA DENSIDADE	**REDUÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA**
Dureza	Aumenta	Reduz sensivelmente
Ponto de amolecimento	Aumenta	Reduz
Resistência ao impacto	Reduz	Reduz
Resistência a tração	Aumenta	Aumenta
Resistência ao intemperismo	Não afeta	Não afeta
Processabilidade do polímero a extrusão	Não afeta	Piora (exige maior pressão e temperatura de extrusão)
Viscosidade	Aumenta	Reduz
Módulo de elasticidade	Aumenta	Reduz

Fonte: Adaptado de Wolf (2004).

Segundo Wolf (2004), a resistência ao intemperismo, conforme demonstrado na tabela, não é afetada por essas variáveis, mas pela adição de antioxidantes e outros aditivos.

4. POLIMERIZAÇÃO

4.1 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A reação de polimerização consiste no conjunto de reações que une os monômeros de etilenos e outros co-monômeros, através de ligações covalentes, para a formação de cadeias macromoleculares para formação de um material polimérico. Essas reações originam os polímeros mais utilizados pela indústria - os sintéticos - que do ponto de vista econômico possuem menores custos de obtenção e fácil adaptabilidade para uso e processamento (BARBOSA *et al.*, 2017;LIMA, 2014;SILVA *et al.*, 2003).

A polimerização pode acontecer por radicais livres ou condensação. Segundo Fisch (2004), a polimerização por radicais livres ou por adição, ocorrem em 4 etapas, e se caracteriza por um radical livre que atua como espécie ativa. São essas etapas:

1. Iniciação – geração continua de radicais livres, onde diversas substâncias podem atuar como iniciadores, como oxigênio, peróxidos orgânicos, e azo-compostos.

Lima (2014) determina que, sendo o oxigênio o agente iniciador, tem-se:

RH + O_2 → ROOH, onde é o radical alquil etila.

ROOH → RO* + HO*, peróxido formado sobre decomposição formando radicais livres

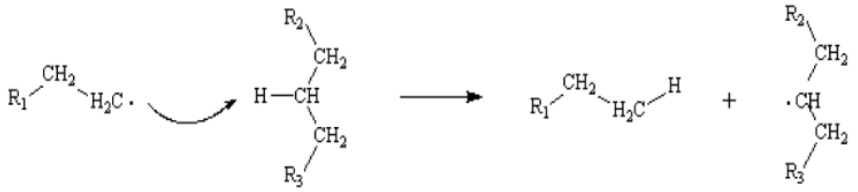
R* + CH_2CH_2 → R-CH_2-CH_2 , o radical formado é ligado a uma molécula de polietileno , sendo o elétron desemparelhado deslocado para a parte final do monômero.

2. Propagação – crescimento da cadeia polimérica por adição do monômero ao radical, pela ligação carbono-carbono, sendo o elétron não emparelhado deslocado para o final da cadeia em crescimento (FISCH, 2004;LIMA, 2014) .

3. Reação de transferência de cadeia;

Conforme a Figura X, o polímero em crescimento com radical livre pode reagir com outra parte, de outra molécula, formando um polímero com cadeia terminada e outra com elétron não emparelhado, sendo que o polímero pode interagir para transferência de cadeia, com o próprio polímero, monômero, solventes ou impurezas, interferindo nas propriedades finais do produtos obtido (FISCH, 2004; LIMA. 2014).

FIGURA 3 – MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA



Fonte: Lima (2014).

4. Terminação – ocorre quando dois radicais, ou um, que esteja presente no final da cadeia em crescimento, reage com outro radical, de outra polímero em crescimento de forma a terminar a reação (LIMA, 2014) .

A polimerização é altamente exotérmica, podendo gerar aumento significativo na viscosidade do polímero, sendo que, os polietilenos produzidos por essa via são altamente ramificados (FISCH, 2004).

Na polimerização por coordenação, o catalisador influencia toda a adição de monômero durante a etapa de crescimento da cadeia, influenciando também nas demais etapas (FISCH, 2004). Diferentes tipos de sítios ativos são encontrados ,onde cada um possui uma constante diferente de propagação, o que origina polímeros com ampla distribuição de peso molecular, onde o tempo médio de vida desses sítios varia de 10^2 a 10^6 segundos (LIMA, 2014).

4.2 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Lima (2014) em seu trabalho afirma que os processos de polimerização podem acontecer das seguintes formas:

- Sob altas pressões,
- Tipo *Bulk,*
- Em solução,
- *Slurry* ou lama,
- Fase gás.

(ROSA, 2014)O processo de polimerização sob altas pressões, de acordo com Santa Rosa (2014), compreende basicamente 3 unidades para funcionamento: a unidade de compressão, o reator e a unidade de separação do produto obtido. A alimentação do reator acontece através dos compressores, tendo em vista que a pressão de operação varia entre 1200 e 2000 bar. Após a conversão, os reagentes são resfriados por um trocador de calor, já que a temperatura é um fator determinado para a taxa de conversão

Esse tipo de processo pode acontece em reatores do tipo autoclave com agitação, de estágio único ou multiestágios, ou em reatores tubulares. O calor da reação é removido pelo fluido refrigerante que passa pela jaqueta, e o produto obtido fica alocado no fundo do reator e o gás não reagido é removido por força gravitacional. A descarga do reator deve ser despressurizada para permitir a separação do produto com o reagente residual (SANTA ROSA, 2014).

O processo em massa ou tipo *Bulk,* ocorre geralmente em reatores batelada ou semi-batelada, sendo considerado o processo mais simples para polimerização. Consiste em aquecer o monômero liquefeito no reator na presença de um iniciador onde nenhum solvente é adicionado. O monômero liquefeito atua como solvente elevando a taxa de reação pela alta concentração de monômero e elimina a fase de recuperação de solvente (FERNANDES e LONA, 2004; FISCH, 2004).

Conforme a conversão aumenta, a viscosidade do meio reacional também aumenta , afetando a reação de polimerização, limitando a transferência de calor por convecção , resultando no aumento de temperatura do reator, ocasionado a perda do reator e do polímero. Portanto, deve ser operado baixas temperaturas e concentração de iniciador (FERNANDES e LONA, 2004).

No processo de polimerização em solução, pode ser operado em reator tubular, tanque agitado, batelada ou semi-batelada, e neste caso, o monômero, solvente e iniciadores são adicionados ao reator. São necessários cuidados adicionais com segurança no processo devido a utilização de solventes e adição de etapas para remoção do solvente e separação polímero-meio reacional (FERNANDES e LONA, 2004).

A reação acontece em temperaturas superiores a 140 °C, para que haja solubilização do polímero nos hidrocarbonetos utilizados como solvente. Essa temperatura de operação permite a redução da viscosidade e facilitando a remoção de calor da reação (FISCH, 2004).

O processo *Slurry* apresenta excelente controle de temperatura, conforme Fisch (2004), porém ocasiona inchamento do polímero devido o solvente, o que reduz a taxa de polimerização, impactando no desempenho do processo. Caracteriza-se por uma fase constituída de solventes + gases dissolvidos e outro de monômeros, co-monômeros, hidrogênio e oxigênio, em fase gasosa.

Nos processos em fase gás, de acordo com Salau (2004), ocorrem na ausência de uma fase líquida na zona de polimerização com reação acontecendo na interface entre o catalisador e o gás dissolvido na fase amorfa do polímero, que mantém a reação fornecendo monômeros, como o eteno e propeno, que a 30 atm encontram-se na forma gasosa, portanto são processados dessa forma em reatores de leito fluidizado sob catálise heterogênea. A reação acontece sob baixas pressões na superfície do catalisador e o reator pode ser alimentado com gases inertes para ajuste de concentração dos reagentes e remoção de calor gerado na reação (FERNANDES e LONA, 2004).

5. CATALISADORES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE PEAD

Karl Ziegler em 1934, publicou um artigo sobre iniciadores de polimerização, que ocasionou o início do desenvolvimento de catalisadores estéreo-específicos para síntese de polieolefinas, como os polietilenos. Em 1954, em parceria com Giulio Natta, e a comercialização dos polietilenos de alta densidade, os catalisadores tornaram-se

“peças” primordiais aos processos de polimerização na indústria química (HAGE JR., 1998).

Aliando redução de custo, performance de processo e controle de características morfológicas do produto final, a utilização de catalisadores, sobretudo, os heterogêneos, tornou viável, a produção em larga escala de polímeros sintéticos, uma vez que a variedades de polietilenos obtidos são influenciados diretamente pela variedade de sistemas catalíticos (LIMA, 2014).

Machado e Pinto (2011), em seu trabalho, enumeram alguns requisitos para que se atinja um equilíbrio entre as propriedades mecânicas x reatividade do catalisador, como:

- Elevada área específica o que resulta em maior atividade catalítica e maior eficiência na suportação do catalisador;
- Elevada porosidade como grande número de poros distribuídos, o que gera maior atividade catalítica;
- Resistência mecânica o suficiente para o manuseio e operação quando introduzida no reator e submetido a agitação, evitando a sua quebra, porém, baixa o suficiente para permitir a fragmentação controlada durante a polimerização;
- Distribuição homogênea do sítio ativo;
- Livre acesso de monômero as zonas interiores do catalisador, a fim de minimizar a resistência a transferência de massa.

A fragmentação do catalisador é um processo desejável para tornar os sítios ativos acessíveis para os monômeros, garantindo a continuidade da reação. O catalisador deve ser projetado para fragmentar nos instantes iniciais da polimerização, para que se obtenham altas atividades catalíticas. Caso a fragmentação não seja suficiente, ou não ocorra, o processo de polimerização é interrompido (MACHADO e PINTO, 2011).

Além dos catalisadores Ziegler-Natta, na indústria de polímeros, utilizam-se também os catalisadores Phillips, metalocênicos e os originados de complexo diimina, porém para este presente trabalho, o foco será nos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos e os complexos diimina, especificamente os tipos níquel α-diimina.

5.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

O advento dos catalisadores Ziegler-Natta foi um marco para os processos químicos, em especial para polimerizar olefinas como o etileno e propeno. O termo “catalisadores Ziegler-Natta”, se refere a uma variedade de catalisadores a base de metais de transição capazes de polimerizar alfa olefinas e dienos (ENDRES, 2004;MACHADO e PINTO, 2011).

Os catalisadores Ziegler-Natta em duas classes: a primeira compreende sais de titânio, cobalto e vanádio. A segunda classe, compreende os organometálicos, que apresentam em sua estrutura, geralmente alumínio, ou metais do grupo I-IV ligados a grupos alquila, são considerados co-catalisadores (MACHADO E PINTO, 2011).

Ao entrarem em contato, os compostos dessas duas classes formam complexos catalíticos, ou centros ativos dos catalisadores Ziegler-Natta, podendo existir na forma homogênea e heterogênea, sendo os heterogêneos suportados ou não. Os mais utilizados industrialmente são o $TiCl_3$ suportados em $MgCl_2$ e com controle de morfologia, já que somente o $TiCl_3$ apresenta atividade catalítica inferior (COSTA *et al.*, 1997;WOLF, 2004).

Segundo Costa *et al.* (1997) o controle de morfologia do polímero resultante, pelo catalisador Ziegler-Natta, significa controlar parâmetros morfológicos como forma, textura, granulometria, porosidade e densidade aparente das partículas. A forma do catalisador é resultado do método empregado para síntese, sendo que as características finais do polímero, são definidas já no tanque de preparação do catalisador (MACHADO e PINTO, 2011).

Machado e Pinto (2011) acrescentam que nos processos de polimerização conduzidas pelos Ziegler-Natta heterogêneos, podem haver limitações de transferência de massa, sobre tudo no início da reação, levando a formação de

gradientes de concentração no interior do catalisador. A resistência a transferência de massa, ocasiona redução da taxa inicial de polimerização afetando a massa molar do polímero obtido.

Quando as taxas de polimerização se mantém elevadas, a energia térmica gerada no decorrer da reação não será dissipada o suficiente para manter a temperatura uniforme na partícula do polímero (MACHADO e PINTO, 2011; SANCHES, 2002).

O processo de fragmentação e reação com catalisadores Ziegler-Natta, de acordo com a descrição de Machado e Pinto (2011), ocorre de forma a estrutura catalítica é fragmentada logo no ínicio da reação devido as forças oriundas da formação do polímero, mas a forma inicial do catalisador se mantém devido as forças adesivas do polímero.

Ocorre a fragmentação ideal, os fragmentos de partículas poliméricas crescem isotropicamente até que alcancem diâmetro na faixa de 200 a 500 µm, com taxa de polimerização o suficiente para produzir vários kg de polímero/g de catalisador por hora, usualmente, na polimerização industrial na faixa de 30 a 60 $kg.g^{-1}/h$.

5.2 COMPLEXOS DIIMINA

A utilização dos complexos diimina como catalisadores é uma descoberta recente e inovadora na indústria de polímeros. Em 1990 foi mencionado pela primeira vez a utilização de complexos diimina para a polimerização de etilenos, muito embora Von Koten tenha estudado a química desses compostos, investigando o uso do complexo $Fe(diimina)_2$ na polimerização do acetileno (MARTINI, 2005).

Em 1995, foi demonstrado que complexos do tipo $[(ArN=C(R)C(R)=NAr)M(CH_3)(OEt_2)]+ [BAr']-$ onde M = níquel ou paládio, R = H, Me ou Bu , Ar :2,6-C_6H_3(i-Pr)2 ou 2.6-$C_6H_3Me_2$ e Ar'=3,5-$C_6H_3(CF_3)_2$, com ligantes diimina eram capazes de converter eteno em polietilenos de alto peso molecular (MARTINI, 2005).

Em meio polar, ocorre maior formação de sítios catiônicos, como utilizando clorobenzeno como solvente. A adição de hidrogênio na combinação de níquel α-

diimina zircozeno, reduz o peso molecular do polímero linear resultante. Outro ponto importante sobre esse catalisadores é que, o padrão de substituição nas posições 2 e 3 do ligante α-diimina, influencia diretamente na reatividade e nas propriedades do polímero obtido (MARTINI, 2005; SILVEIRA, 2008).

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no formato de uma revisão bibliográfica, de caráter exploratório e abordagem quantitativa, utilizando os dados obtidos experimentalmente pelos autores selecionados para comparativo entre os resultados obtidos.

As obras foram selecionadas de acordo aos critérios de inclusão e exclusão abaixo.

TABELA 7 - CRITÉRIOS DE EXCLUSÃO E INCLUSÃO PARA DEFINIÇÃO DOS RESULTADOS

CRITÉRIOS DE INCLUSÃO	CRITÉRIOS DE EXCLUSÃO
Ano de publicação entre 1993 e 2020	Catalisadores Phillips
Produção de PEAD	Catálise homogênea
Propriedades físico-químicas	Modelagem e simulação e reatores de polimerização
Catalisadores Ziegler-Natta	
Complexos Diimina	
Reatores de Polimerização	

Fonte: Autora (2020).

A compilação dos resultados foi realizada nas seguintes fases:

- Levantamento das publicações pertinentes a esta área de *Catalisadores, Catálise, Polimerização e PEAD*, através da leitura de artigos, livros e publicações em revistas entre os anos 1993 e 2020. Esse critério de seleção pelo ano de publicação, é justificado pela credibilidade das informações, o grau de exigência de cada estudo, e pelo fato de atender o maior espaço temporal possível dentro do estudo dos catalisadores Ziegler-Natta e dos complexos diimina na produção de PEAD.
- A coleta de dados consistiu na leitura exploratória do material selecionado, e outros materiais de suporte; leitura seletiva e aprofundada, referente as análises de cada autor acerca dos catalisadores utilizados, além do registro das informações extraídas.
- Leitura de caráter analítico, apoiado por bibliografias de suporte, de forma a obter os resultados a que se destina este trabalho.

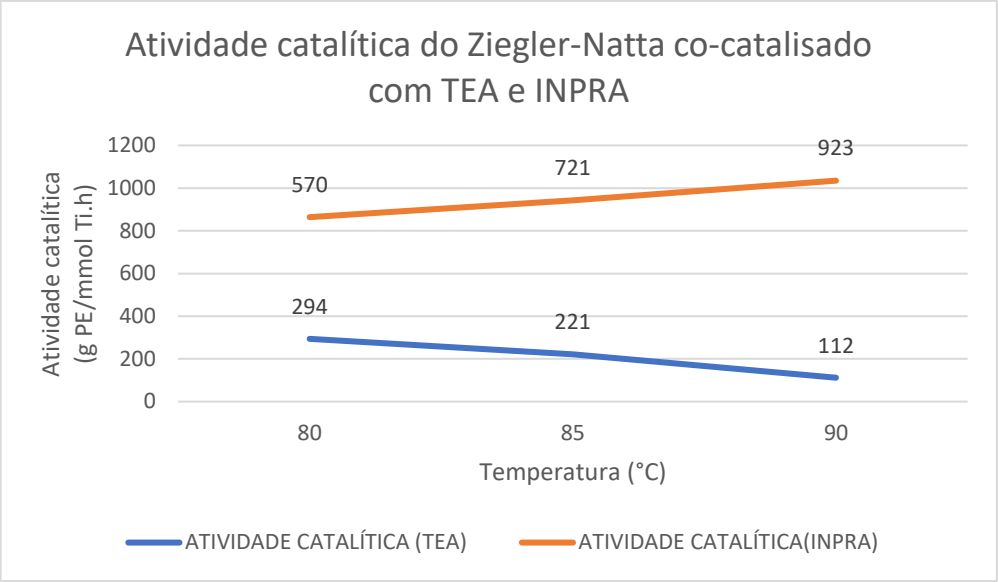
As categorias, técnicas e resultados levantados foram discutidos com base no referencial teórico e organizados em gráficos e tabelas. Todo o resultado foi baseado nos experimentos realizados para determinação da taxa de fluidez (MFR – *met flow rate*) por Endres (2004), Furlan (2005) e Martini (2005), que utilizaram plastômetros, (de acordo à norma D 1238-95). que extrudam uma amostra através de um orifício padrão e o resultados obtidos em seus trabalhos sobre rendimento e atividade catalítica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando a revisão bibliográfica do tema, é importante destacar que polimerização com catalisador Ziegler-Natta, Wolf (2004) utilizou as espécies Ziegler-Natta INPRA e TEA: o primeiro, com o catalisador trietilalumínio, e o segundo com o isoprenilaluminio, que são os mais utilizados industrialmente.

Wolf (2004), determinou a atividade catalítica nas temperaturas de 80, 85 e 90°C, de acordo gráfico abaixo. Ambos sistemas catalíticos apresentam comportamentos muito distintos em função da temperatura de polimerização afetando a atividade catalítica.

GRÁFICO 1 – ATIVIDADE CATALÍTICA DO ZIEGLER-NATTA CO-CATALISADO COM TEA E INPRA

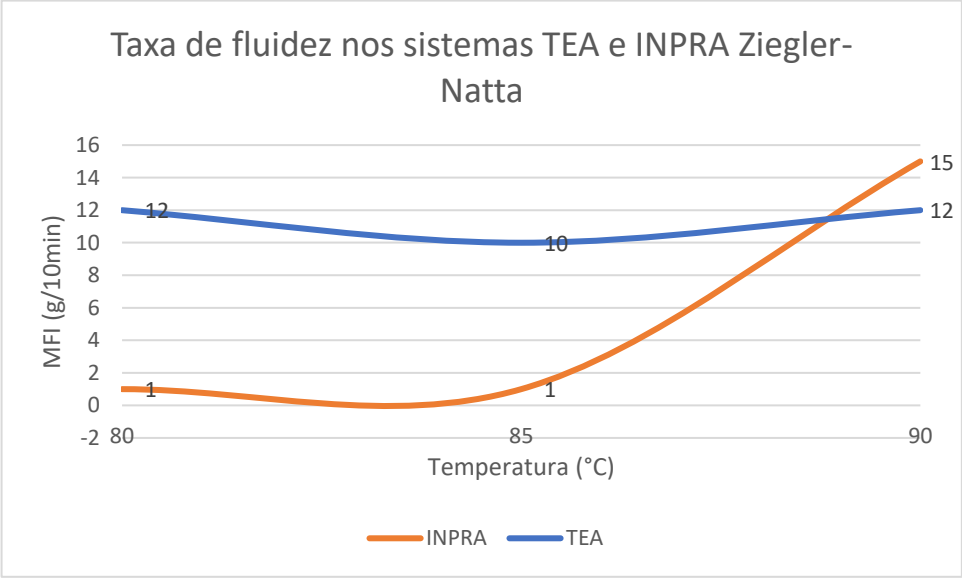


Fonte: adaptado de Wolf (2004).

Diante dos resultados obtidos por Wolf (2004), à medida que a temperatura da polimerização aumenta, a cada 5 °C, a atividade no sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta TEA diminui enquanto que no sistema INPRA aumenta. Esse fenômeno é ocasionado porque no sistema INPRA, novos sítios são ativados com a elevação da temperatura, o que favorece a formação de Titânio ativo e tornando o catalisador mais estável.

Para o sistema TEA, a atividade catalítica é reduzida pela elevação da temperatura na polimerização, devido à redução excessiva dos sítios de Ti, de Ti^{+3} para Ti^{+2} (WOLF, 2004). Com isso, o complexo catalítico não atinge estabilidade o suficiente para tornar-se ativo.A taxa de fluidez, foi determinada nas mesmas temperaturas, para os mesmos sistemas, conforme o gráfico comparativo a seguir.

GRÁFICO 2 – TAXA DE FLUIDEZ NOS SISTEMAS TEA E INPRA ZIEGLER-NATTA

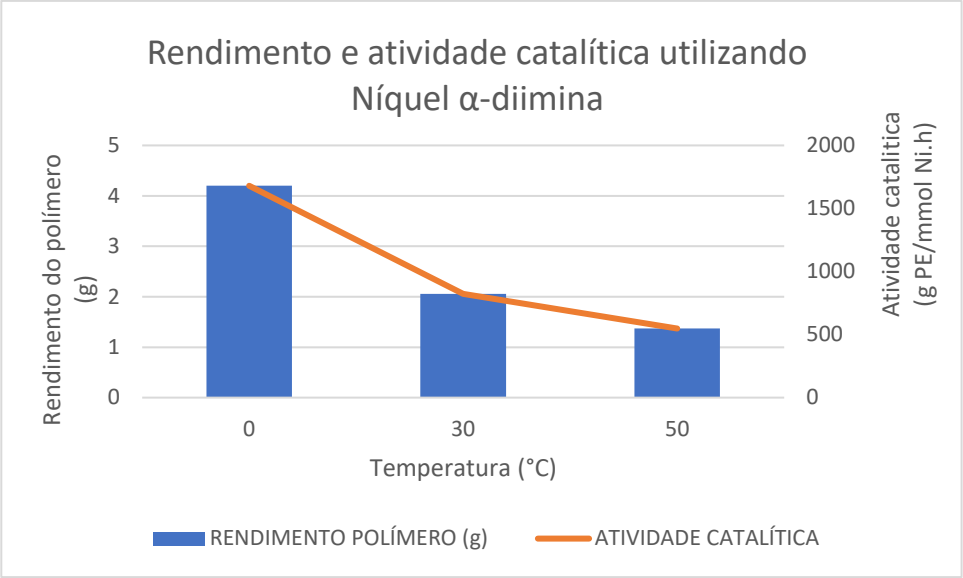


Fonte: adaptado de Wolf (2004).

Os dois complexos catalíticos apresentam comportamentos distintos quanto ao índice de fluidez. De 80 a 85°C, a taxa de fluidez para o sistema INPRA não apresentou variações significativas, apresentando diferença significativa apenas a 90°C, logo, o polímero obtido a 90°C deve apresentar massa molar muito menor que a 80 e 85°C, e massa molar também inferior que o polímero obtido pelo sistema TEA. Para o complexo catalítico TEA, não houveram variações significativas da taxa de fluidez com a elevação da temperatura de polimerização. A 90°C, os complexos apresentaram comportamento similares. Portanto, de acordo com os resultados obtidos por Wolf (2004) em seus experimentos, o sistema TEA apresentou comportamento mais efetivo.

Furlan (2005) em seu trabalho, estudou o comportamento do Níquel α-diimina na polimerização do eteno, polimerizando em reator de vidro de volume de 1L com 300mL de hexano com MAO como ativador. Foram obtidos os seguintes valores de rendimento de polímero em gramas, e atividade catalítica através de seus experimentos, de acordo gráfico abaixo.

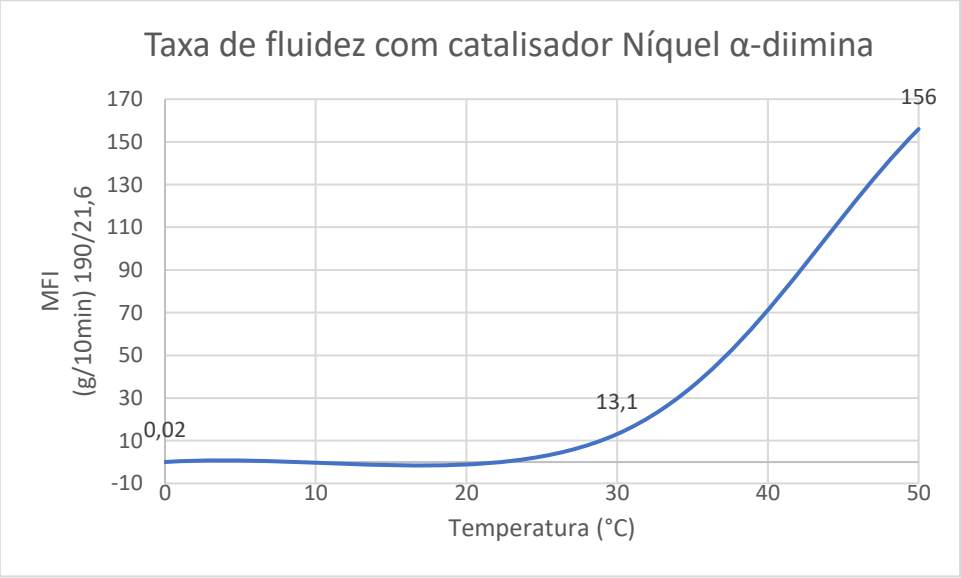
GRÁFICO 3 – RENDIMENTO E ATIVIDADE CATALÍTICA UTILIZANDO NÍQUEL α-DIIMINA



Fonte: Adaptado de Furlan (2005).

À medida que a temperatura aumenta, de 0 para 50°C, o rendimento em gramas e atividade catalítica reduzem na mesma proporção: cerca de 67%. Isso se deve ao fato do Niquel presente no catalisador apresentar maior sensibilidade a elevação de temperatura. Além da atividade e rendimento, Furlan (2005) também mediu o MFI, conforme ilustrado no gráfico abaixo.

GRÁFICO 4 – TAXA DE FLUIDEZ COM CATALISADOR NÍQUEL α-DIIMINA



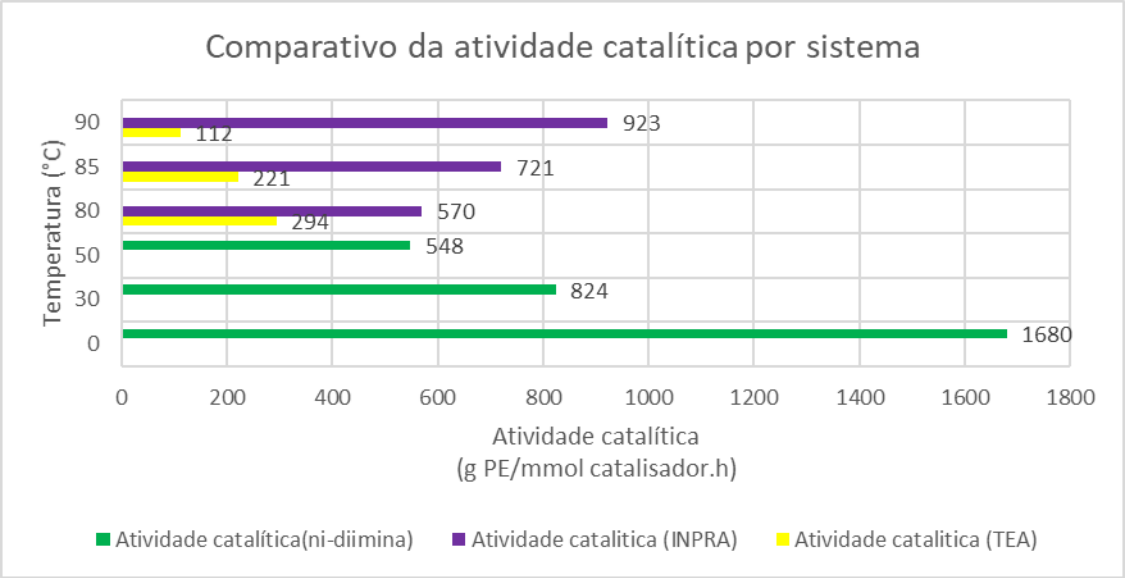
Fonte: Adaptado de Furlan (2005).

Comparando os resultados a 0, 30 e 50°, percebemos que o aumento da temperatura eleva, significativamente, a taxa de fluidez e por consequência, a viscosidade do polímero obtido decairá. Outros pontos que podem influenciar, no

aumento da taxa de fluidez, é a diminuição do peso molecular e também a diminuição do número de ramificações, conforme observado também por Martini (2005).

Não foram encontradas nas literaturas, experimentos com catalisador Níquel-alfa diimina em temperaturas superiores a 60°C. Isso se deve ao fato de que ao submeter esse catalisador a temperaturas muito elevadas, sua atividade catalítica reduz drasticamente, interferindo na produtividade e na performance de processo, se tornando então, inviável para trabalhar sob temperaturas elevadas (MARTINI, 2005; WOLF,2004).Comparado ao sistema catalítico Ziegler-Natta INPRA, por exemplo, a elevação da temperatura no processo de polimerização, favorece a atividade catalítica, conforme gráfico comparativo abaixo.

GRÁFICO 5 – COMPARATIVO DA ATIVIDADE CATALÍTICO POR SISTEMA



Fonte: Adaptado de Wolf (2004) e Furlan (2005).

O sistema catalítico Ziegler-Natta TEA, por sua vez, possui desempenho mediano frente aos dois sistemas. Sua atividade catalítica, é relativamente baixa mesmo em temperaturas em que sua forma se encontra estável. À medida que elevadas as temperaturas, ocorre redução da atividade.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou conhecer a influência de sistemas catalíticos usuais na indústria – os sistemas Ziegler-Natta, assim como uma alternativa recente à polimerização – os catalizadores Níquel α-diimina. Ambos com comportamento e formas de desempenho distintas, para os mais diversos parâmetros de processos. O sistema catalítico Ziegler-Natta INPRA mostrou-se altamente efetivo na produção de PEAD quando comparado ao TEA, portanto, mais competitivo industrialmente, principalmente por ter sua atividade catalítica e taxa de fluidez elevadas pelo aumento da temperatura, portanto mostra-se viável por exemplo aos processos sob baixas pressões, como a polimerização em solução.

Os sistemas catalíticos de Níquel α-diimina, que são uma alternativa recente para catalisar o processo de polimerização, mostra-se viável, diante desses dados coletados, apenas a baixas temperaturas, podendo por exemplo, obter excelente performance em processos de polimerização em fase gás. Devido as diferentes faixas de temperatura em que foram trabalhados os experimentos com Níquel α-diimina, não foi possível comparar com os sistemas Ziegler-Natta nas mesmas temperaturas, mas fica nítido que com os estudos desenvolvidos até então, não se trabalhou com tal catalisador em temperaturas tão elevadas. Diante disso, entre os três sistemas estudados, o sistema formado pelo catalisador Ziegler-Natta INPRA é o mais viável para produção de PEAD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Processos de transformação para materiais plásticos. [S.d.]. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/links2014/apresentacao_sobre_transformacao_vf.pdf>.

ABIPLAST. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - *Perfil 2018*. *Abiplast*. [S.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>. , 2018

ABIPLAST. Perfil 2017 - Produção, Distribuição e reciclagem de plástico. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>. , 2017

ABIPLAST, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Processos de transformação para materiais plásticos. [S.d.]. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/links2014/apresentacao_sobre_transformacao.pdf>.

BARBOSA, L. A.; *et al.* Polietileno de baixa densidade. *Espacios*, v. 38, n. 17, 2017.

CANEVAROLO JR., Sebastião V . Ciência dos polímeros. [S.l: s.n.], 2006. v. 1.

COAQUIRA, Carlos Alberto Cáceres. Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros. 2008. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

COSTA, Thaís H. S. *et al.* Síntese de catalisadores Ziegler-Natta: algumas rotas e suas dificuldades. *Química Nova*, v. 20, n. 1, p. 93–98, 1997.

COUTINHO, F.M.B.; Mello, I.L.; de Santa Maria, L.C.; Polímeros Ciência e Tecnologia; 2003, 13, 01. .ABIPLAST. *Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2018*. *Abiplast*. [S.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>. , 2018

ABIPLAST. *Perfil 2017 - Produção, Distribuição e reciclagem de plástico*. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>. , 2017

ABIPLAST, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Processos de transformação para materiais plásticos. [S.d.]. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/links 2014/apresentacao_sobre_transformacao_vf.pdf>.

BARBOSA, L. A.; *et al.* POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE. *Espacios*, v. 38, n. 17, 2017.

COAQUIRA, Carlos Alberto Cáceres. *NÍVEL DE DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA E COLETA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DURANTE A EXTRUSÃO DE POLÍMEROS*. 2008. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

CORDEIRO, Claudiney Soares *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quimica Nova*, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

COSTA, Thaís H. S. *et al.* Síntese de catalisadores Ziegler-Natta: algumas rotas e suas dificuldades. *Química Nova*, v. 20, n. 1, p. 93–98, 1997.

ENDRES, Luciano. Síntese e caracterização de PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-buteno. 2004.

FABIANO, Demian Patrick. *SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE SÍLICA TIPO M41S CONTENDO CÁTIONS CTA EM TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA*. 2010. 76–99 f. 2010.

FAJARDO, Humberto Vieira. Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO2 E MgO. p. 1–3, 2004.

FILHO, Adilson Arli da Silva. *Caracterização e comportamento das espécies ativas presentes em um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo na polimerização de alfa olefinas.* 1996. 421–425 f. 1996.

FISCH, Adriano Giraldi. Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno. 2004.

FREITAS, Reginaldo De. *CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DE TUBULAÇÕES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE- PEAD*. 2018. 160–164 f. 2018.

GORNI, A. A. A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo. *Plásticos Industriais*, n. May, p. 1–12, 2003. Disponível em: <www.ingaprojetos.com.br>.

HAGE JR., Elias. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 2, p. 6–9, 1998.

LIMA, RAIMUNDO NONATO TEIXEIRA. ESTUDO DA PRÉ-POLIMERIZAÇÃO DO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA EM UMA PLANTA COMERCIAL DE PRODUÇÃO DE POLIETILENO Dissertação. *Gait and Posture*, 2014.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quimica Nova*, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MACHADO, Fabricio; PINTO, José Carlos. Uma revisão sobre polimerização de olefinas usando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. *Polimeros*, v. 21, n. 4, p. 321–334, 2011.

MARTINI, Denise dos Santos. POLIMERIZAÇÃO DE ETENO EM ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS UTILIZANDO CATALISADORES NÍQUEL-?α- DIIMINA. p. 1–77, 2005.

MASCARENHAS, Artur J. Santos; OLIVEIRA, Erica C.; PASTORE, Heloise O. Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química Noca na Escola*, v. Edição esp, p. 25–34, 2001.

PEREIRA, Gabriel dos Santos. SÍNTESE , CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE CATALISADORES MÁSSICOS DE Mo-Nb PARA REDUÇÃO DO ENXOFRE DO ÓLEO DIESEL. p. 78, 2016.

RAMOS, Luiz P. *et al.* Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Quimica*, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

ROSA, Licianne Pimentel Santa. Avaliação Do Efeito Joule Thomson Em Válvula De Descarga Do Reator De Pebd / Eva. 2014.

SANCHES, Paulo Ricardo. *Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade Produzido com Catalisador Ziegler-Natta Submetido à Extrusão Reativa com Peróxidos Orgânicos*.

SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA. *Indústria da Transformação do Material Plástico: Manual de Segurança e Saúde no Trabalho*. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/manual-plastico.pdf>.

SILVA, Adriano Sant'ana. *AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NiO E MoO 3 ,*. 2011. UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA, 2011.

SILVA, André Luis Bonfim Bathista e; SILVA, Emerson Oliveira Da. *Conhecendo materiais poliméricos*. 2003. 84 f. 2003.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. *Caracterização de materiais catalíticos*. 2008. 71 f. 2008. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCIQFjAB&url=http://mtc-m18.sid.inpe.br/attachment.cgi/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/07.08.15.19/doc/publicacao.pdf&ei=EXjoVM_TEKzY7AbwroH4DQ&usg=AFQjC>.

SILVA, Poliana dos Santos. *DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PEAD UTILIZANDO COMO CARGA UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL: QUITOSANA*. 2013. 2013.

SILVEIRA, Fernando. A Estrutura de Metalocenos Híbridos , Homogêneos e Suportados, e Seu Efeito na Performance em Polimerização de Etileno. p. 274, 2008.

WOLF, CARLOS RODOLFO. Preparação , Caracterização e Aplicação de Catalisadores Ziegler- Natta na Produção de Polietileno de Alta Densidade. p. 144, 2004.