O fabrico das poliolefinas em Portugal

C. Pires Martins/Carvalho Duarte ^a

Introdução

O mundo à nossa volta sempre conteve polímeros. Contudo antes da Segunda Guerra Mundial a maior parte dos produtos poliméricos ocorriam na natureza. Actualmente coexistem as duas fontes: a natural e a artificial.

Os plásticos, compostos de alto peso molecular, podem ser classificados em termoplásticos e termo-endurecíveis. Os primeiros, são produzidos na EPSI. Quando sujeitos ao calor fundem e podem ser moldados, quando reaquecidos, podem ser novamente moldados. Os outros sofrem transformações químicas que não permitem essa operação dupla.

Em 1933 Gibson e Fawcett começaram a estudar os processos de polimerização do etileno a alta pressão nos laboratórios da ICI em Inglaterra. A produção industrial começou em 1942. Posteriormente, em 1953,

nova técnica a baixa pressão foi desenvolvida por Ziegler, seguindo-se a da Philips e Standard Oil. A produção industrial deste outro tipo de polietileno, chamado linear começou em 1956. Em 1954 o prof. Natta descobriu que o catalisador desenvolvido por Ziegler, tinha um efeito estereoespecífico durante a polimerização do polipropileno formando-se uma elevada percentagem de polipropileno cristalino-isotático. Com base nessa descoberta, começou a sua produção industrial em 1959.

O polietileno continua a ser o polímero de maior consumo no mundo. Actualmente ele é disponível numa grande variedade de formas estruturais, como homopolímero, copolímero e em misturas de polímeros. Pode-se dizer que as suas propriedades podem ser ajustadas à medida desejada.

O polipropileno, menor em produção que o PE, está tendo grande sucesso em rápido crescimento.

1. Produção e consumo de polietileno + polipropileno

PRODUÇÃO MUNDIAL

	x 10 ³ Ton				
	1950	1960	1976	1980	1984
EUA	25	364	5 204	6 950	8 280
Europa Ocidental	5	260	6 135	7 413	8 641
Japão	—	120	1 600	2 787	3 237
Mundo	—	—	14 420*	19 876	—

* Excepto países do Leste Europeu.

PRODUÇÃO, CAPACIDADE E CONSUMO NA EUROPA OCIDENTAL

	x 10 ³ Ton					
	1976	1980	1982	1983	1984	1985
Produção	6 135	7 413	7 090	7 747	8 641	—
Capacidade	8 585	10 999	10 486	10 894	—	10 768
Consumo	5 130	6 542	6 513	6 955	7 159	—

PRODUÇÃO E CONSUMO NALGUNS PAÍSES DA EUROPA OCIDENTAL

	x 10 ³ Ton					
	1978		1980		1982	
	Produção	Consumo	Produção	Consumo	Produção	Consumo
Alemanha Ocidental	1 715	1 363	1 615	1 485	1 378	1 445
França	1 100	860	1 285	955	1 205	905
Itália	1 030	930	990	1 170	875	1 078
Benelux	1 095	450	1 625	565	1 815	534
Espanha	410	460	543	450	537	441
Portugal	0	120	0	110	65	123

^a EPSI, Empresa de Polímeros de Sines, SARL.

CAPACIDADE DE PRODUÇÃO POR TIPOS DAS MAIORES COMPANHIAS EUROPEIAS NO ANO DE 1985

x 10 ³ Ton					
PEBD + LLDPE		PEAD		PP	
Enichemie	690	Hoechst	425	Himont	565
Dow	563	Solvay	225	Hoechst	310
Empetrol	638	Enichemie	210	ICI	290
Essochemie	480	Petrochem	230	Shell	375

CAPACIDADE DE PRODUÇÃO MUNDIAL DE PE + PP

x 10 ³ Ton				
1980	1982	1983	1984	1988 (previsão)
27 420	31 145	29 666	34 597	37 924

2. Processos de fabrico usados na EPSI, em Portugal

PEBD (polietileno de baixa densidade, ramificado)

O processo usado no PEBD da EPSI é o "ethylene plastique". Trata-se dum processo de fabricação de polietileno ramificado obtido por polimerização do etileno com $P \approx 2000$ bares e $T \approx 250$ °C.

O etileno com grau de pureza $> 99.9\%$ é comprimido em duas etapas antes de entrar no reactor. Neste, são introduzidos também os iniciadores da reacção (peróxidos orgânicos) e, para certas qualidades, outros comónómeros e agentes de transferência. À saída do reactor, a mistura de polietileno separa-se do etileno não polimerizado, num separador em duas fases, uma gasosa contendo etileno e polímero de baixo peso molecular, que é reciclado e uma fase líquida contendo polietileno em etileno dissolvido que se deposita no fundo do separador. O etileno após arrefecimento é recomprimido a elevada pressão e reenviado ao reactor. O polietileno depositado no fundo do separador alimenta uma extrusora que serve para granular o polímero misturando-o com aditivos cujas composição e teor variam consoante as aplicações. O polímero depois de sair da extrusora é seco, classificado e transportado pneumáticamente para silos de controle, antes da homogeneização. Destes, após análise de controle de qualidade, passa à ensacagem onde é medido em sacos de 25 kg em lotes de cerca de 200 ton.

PEAD (polietileno de alta densidade)

O processo usado na EPSI é o processo "CX da MPC" (Mitsui Petrochemical Industries). É um tipo "Ziegler" usando catalisador de alta actividade (2.^a geração), em suspensão de hexano, a baixa pressão. Usa um ou dois reactores, em série ou paralelo, conforme os tipos pretendidos.

No reactor entra o etileno com grau de pureza 99.9% e outros comónómeros, o catalisador e o hidrogénio. Controlando a pressão (2 — 10 kg/cm²), a temperatura a cerca de 80 °C e a concentração dos catalisadores, obtém-se uma suspensão de polímero em hexano. O gás de reciclagem (etileno não reagido), previamente separado do hexano e do polímero é introduzido novamente no reactor. A pasta de polímero formada é centrifugada, separando-se do hexano contendo baixo polímero dissolvido. Depois de seco, em secador rotativo em contracorrente de azoto quente, o pó é aditivado para estabilização passando da tremonha para a extrusora, onde é fundido e granulado, depois do corte em água. Os granulados depois de secos são homogeneizados, procedendo-se ao controle de qualidade e poste-

rior ensacamento em sacos de 25 kg e lotes de cerca de 200 ton.

PP (polipropileno)

O processo de fabrico usado na EPSI é um processo em suspensão, de Ziegler/Natta, modificado, usando catalisador de fraca actividade (1.^a geração). É um processo com custos mais elevados, com vários reactores em série e diversas etapas de polimerização, desactivação do catalisador, lavagem e purificação do polímero.

O propileno no estado líquido, e por vezes o comónómero etileno, o heptano, o catalisador e hidrogénio alimentam continuamente os reactores. As condições de polimerização variam ao longo dos reactores e em conformidade com os graus pretendidos com pressão 1 a 10 bares e temperatura cerca de 70 °C. No final há que desactivar os restos do catalisador com metanol e por elevação da temperatura. A suspensão do polímero passa depois a uma coluna de lavagem para remoção dos restos do catalisador. Segue-se o tanque de extração, onde lhe é retirado, por dissolução em heptano aquecido, o polipropileno atático. O produto de primeira qualidade, polipropileno isotático, após centrifugação para separação do heptano com atático dissolvido, vai para os secadores onde é seco por contracorrente de azoto quente. O pó de PP é misturado com aditivos passando para a tremonha e, desta, para a extrusora para ser fundido e granulado, após homogeneização e controle de qualidade é ensacado em sacos de 25 kg e lotes de cerca de 60 ton.

3. Custos de fabrico em percentagem relativa (%)

	PEBD	PEAD	PP
Matérias-primas	77	74,5	64
Energia + Utilidades	10,5	12	18
Mão-de-obra	10	8,5	12
Diversos*	2,5	5	6

* Aditivos + solventes + catalisadores.

4. Características básicas e sua influência nas propriedades gerais

PEBD

- Índice de fluidez (MI) que está relacionado com o peso molecular médio influencia a processabilidade e propriedades mecânicas.
- Densidade (d) que está relacionada com a cristalinidade.

As características gerais desta resina são:

- baixa densidade.

- boa processabilidade.
- alta resistência ao impacto.
- excelente resistência química aos ácidos e bases.
- macio e flexível mesmo a baixas temperaturas.
- boas propriedades dielétricas.

PEAD

Índice de fluidez (MI). Quando este diminui, aumenta o peso molecular médio e com ele o alongamento e as propriedades mecânicas: resistência ao impacto, ao rasgamento, a fissuração. Por outro lado, diminui a processabilidade.

Densidade (d). Esta aumenta com a cristalinidade que, por sua vez, reflecte certas propriedades importantes neste polímero:

- Maior rigidez e dureza.
- Pior resistência ao choque e ao aparecimento de fendas (fissuração).

As características gerais desta resina são:

- elevada cristalinidade com densidade entre 0.94 e 0.97.
- boa processabilidade (melhor que a do PP).
- boa resistência a baixas temperaturas.
- maior rigidez e melhores propriedades mecânicas que o PEBD.

- pouco transparente.

PP

Existem dois tipos de polipropilenos — homopolímero e copolímero (bloco e estatístico — caso da EPSI).

As características básicas são o índice de fluidez (MI) que dá uma ideia do peso molecular médio e o II (índice de isotaticidade) que é a percentagem de isotático. Com estas duas características se avalia a extrudabilidade e injectabilidade da resina.

Características gerais:

- as melhores propriedades mecânicas das três poliolefinas.
- boa resistência ao calor, podendo sofrer esterilização.
- excelente resistência mecânica na estabilidade dimensional dos objectos acabados.
- boa resistência química especialmente aos ácidos.
- muito transparente quando usado em filme.
- elevada resistência a fissuração.
- boa resistência a deformação sob carga.

5. Características globais das três poliolefinas (Ver quadro anexo)

6. Vantagens e desvantagens comparativas do PEBD, PEAD e PP

Polímero	Vantagens	Desvantagens
PEBD	<ul style="list-style-type: none"> • Boa Processabilidade • Boa resistência ao choque • Inércia química • Leve 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidade à fissuração em meio tenso activo • Fraca resistência mecânica • Permeabilidade aos gases
PEAD	<ul style="list-style-type: none"> • Maior rigidez que a do PEBD, mas inferior ao PP • Pouco permeável à água • Boa resistência ao frio e ao calor • Boa resistência às radiações • Mais resistente à fissuração que o PEBD 	<ul style="list-style-type: none"> • Propriedades mecânicas entre as do PEBD e PP
PP	<ul style="list-style-type: none"> • Muito leve • Boa resistência mecânica (tensão ruptura e abrasão) • Excelente resistência à flexão • Boa resistência a temperaturas elevadas • Boa resistência química e ausência de fissuração • Bom aspecto. Dificilmente riscável 	<ul style="list-style-type: none"> • Fragilidade a baixas temperaturas • Facilmente degradável, sem aditivação

7. Aplicações

PEBD

Embalagem sob forma de manga ou filme:

Sacos para produtos alimentares. Sacos para compras "shopping bag" (roupa, calçado, etc.), sacos de grande capacidade (adubo, farinha, sal, etc.).

Filme retráctil para enfardamento ou paletização. Filme para construção civil. Filme para estufas agrícolas e "paillages".

Cápsulas de rolhagem.

Produtos domésticos (pás, caixotes do lixo, etc.).

Tubos de creme leve.

Tubos de rega ou irrigação.

Revestimento de cabos telefónicos e eléctricos.

PEAD

Vasilhame para garrafas e caixas de manutenção.

Monofilamento e ráfias para cordas, redes e sacaria.

Frascos de detergentes, produtos de limpeza e cosméticos.

Grandes tambores para 150 e 200 litros.

Artigos domésticos em geral, brinquedos, peças eléctricas e industriais.

Filmes finos para embalagens alimentares.

Tubos para água ou esgotos de grande diâmetro, para regiões frias.

Garrafas de leite esterilizado.

PP

Filme para Ráfia e monofilamentos em sacaria média e grandes dimensões.

Filme para base de carpetes.

Peças técnicas e industriais para trabalharem a temperaturas elevadas (máquinas de lavar, secadores de cabelo, aspiradores, etc.).

Peças para automóveis e carcaças de bateria (copolímero).

Tubos para água quente.

Acessórios para casas de banho.

Aparelhos cirúrgicos necessitando de esterilização.

Corpos ocos para sumos de fruta, óleos.

BIBLIOGRAFIA

- PCX Training Test-Book, MPC.
 Modern Plastics/International
 Chem Systems International, PPE C. Thermoplastics.
 Principles of Polymer Systems
 Experiments in Polymer Science, Fred W. Billmeyer, J.R.
 Modern Plastics Encyclopedia, 83/84.
 Plastics the Next Ten Years Interplas, London 1978.
 ECN/European Chemical News.

QUADRO

Materiais	Propriedade e Características de Processamento	Métodos ASTM	Polietilenos e copolímeros de etileno					Polipropileno		
			Polietilenos de baixa densidade		Polietilenos de alta densidade			Homopoli-mero	Copolí-meros	
			Baixa densidade	Média densidade	Copolímeros					
					Homo-polímeros	Médio e baixo peso molecular	Alto peso molecular	Ultra-alto peso molecular		
Processamento	1. Temperatura fusão °C	Tm (crist.)	95-130	120-140	130-137	125-132	125-133	125-135	168	160-168
		Tg (amorf.)								
	2. Temperatura Processamento °F (C - Compressão; E - Extrusão; I - Injeção)		I 300-450 E 325-475	I 300-450 E 325-475	I 350-500 E 350-525	I 375-500 E 300-500	I 375-500 E 375-475	C 400-500	I 400-550 E 400-500	
	3. Pressão moldagem, 10 ³ p.s.i.		5-10	5-15	12-15	5-20		5-20	10-20	
Propriedades	4. Razão de compressão		1.8-3.6	1.8-2.2	2	2			2.0-2.4	2.0-2.4
	5. Encolhimento linear do moldado	D955	0.015-0.050	0.015-0.050	0.015-0.040	0.012-0.040	0.015-0.040	0.040	0.010-0.025	0.020-0.025
	6. Tensão de rotura p.s.i.	D638	600-2300	1200-3500	3200-4500	3000-6500	2500-4300	5600	4500-6000	4000-5500
	7. Alongamento à rotura %	D638	90-800	50-600	10-1200	10-1300	170-800	420-525	100-600	200-700
	8. Tensão de cedência p.s.i.	D638	800-1200	1000-2200	3800-4800	2600-4200	2800-3900	3100-4000	4500-5400	3500-4300
	9. Resistência à compressão (rot. ou ced.) p.s.i.	D695			2700-3600	2700-3600			5500-8000	3500-8000
	10. Resistência à flexão (rot. ou ced.) p.s.i.	D790							6000-8000	5000-7000
	11. Módulo de tensão, 10 ³ p.s.i.	D638	14-38	25-55	155-158	90-130	136		165-225	100-170
	12. Módulo de compressão, 10 ³ p.s.i.	D695							150-300	
	13. Módulo de flexão, 10 ³ p.s.i.	D790	8-60	60-115	145-225	120-180	125-175	130-140	170-250	130-200
		D790	200 °F						50	40
		D790	250 °F						35	30
		D790	300 °F							
	14. Resistência ao impacto (Izod e/ entalhe)	D256A	Não quebra	0.5-1.6	0.4-4.0	0.35-6.0	3.2-4.5	Não quebra	0.4-1.0	1.0-20.0
	15. Dureza	D785	Rockwell						R80-102	R50-96
		D2240	Shore	D40-51	D50-60	D66-73	D58-70	D63-65		
Térmicas	16. Coef. de dilat. térmica, 10 ⁶ (in./in./°C)	D696	100-220	140-160	59-110	70-110	70-110	130	81-100	68-95
	17. Temp. de deflexão sob cargas	D668	90-105	105-120	175-196	149-176	154-158	110-120	120-140	115-140
			100-121	120-165				155-180	225-250	185-220
Físicas	18. Cond. térmica, 10 ⁻⁴ cal. cm/s. cm ² . °C	C177	8	8-10	11-12	10			2.8	3.5-4.0
	19. Massa volum. (23 °C) g/cm ²	D792	0.910-0.925	0.926-0.940	0.952-0.965	0.939-0.960	0.947-0.955	0.94	0.900-0.910	0.890-0.905
	20. Absorção de água, %	D570	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01-0.03	0.03
			saturação							
	21. Resistência dielétrica temp. curto, (placa 1/8"), V/mil	D149	450-1000	450-1000	450-500	450-500	710		600	600