

# Polimerização do etileno com catalisador metallocênico e metodologia de delineamento experimental

*Ethylene polymerization with metallocene catalyst and experimental design*

Luciano Endres  
Carlos R. Wolf

## Resumo

---

Buscando conhecer melhor os catalisadores metallocênicos realizou-se um estudo para otimização das condições de polimerização do etileno usando metodologia de delineamento experimental via plano fatorial completo  $2^3$ . Relacionou-se as variáveis independentes temperatura de reação, razão Al/Zr e pressão de etileno com as respostas, principalmente o rendimento catalítico. Como catalisador, cocatalisador e solvente foram usados, respectivamente,  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ , metilaluminoxana (MAO) e *n*-hexano. Analisando-se os dados foi possível concluir que o modelo estatístico utilizado foi eficiente e possibilitou a identificação da temperatura como variável de maior influência no rendimento das polimerizações na região testada. Demais respostas, como massa molar, polidispersidade, índice de fluidez e densidade também foram estudadas, possibilitando conclusões a respeito das propriedades dos polímeros obtidos e das melhores condições de polimerização.

*Palavras Chave: metalloceno, polimerização, delineamento experimental.*

## Abstract

---

*In order to know better the metallocene catalyst systems, a study of ethylene polymerization was carried out using a  $2^3$  full factorial design to get the relationship between three independent variables*

---

Luciano Endres é Químico da Ipiranga Petroquímica S.A.

Carlos R. Wolf é Mestre em Química, Químico da Ipiranga Petroquímica S.A. e professor pesquisador do Departamento de Química da ULBRA.

(reaction temperature, Al/Zr ratio and ethylene pressure) and the responses, mainly yield. The catalyst, cocatalyst and the solvent used were, respectively,  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ , metilaluminoxane (MAO) and n-hexane. With this work was possible to conclude that the statistical model was efficient to describe the influence of the variables in the yield and to show the temperature as the variable of larger influence. Other responses as molecular weight, polydispersity, melt flow rate and density were studied and conclusions regarding polymer properties and the best polymerization conditions were obtained.

*Key words:* metallocene, polymerization, experimental design.

## Introdução

A indústria de termoplásticos passa por uma fase de inovação, no que se refere aos catalisadores para polimerização de  $\alpha$ -olefinas. Certamente um dos principais avanços em ciência e tecnologia de polímeros das últimas décadas foi o desenvolvimento dos sistemas metalloceno/metilaluminoxano (MAO) [1-2]. Estes trazem diferenças decisivas em relação aos catalisadores Ziegler-Natta convencionais, pois possibilitam a produção de polímeros com estrutura molecular mais orientada e diversificada e permitem a copolimerização com um número ilimitado de monômeros, oferecendo grande versatilidade na formação de copolímeros. Estas poliolefinas poderão substituir outros materiais, de elastômeros a plásticos de engenharia, com a vantagem de facilitar a reciclagem, devido a menor multiplicidade de materiais no rejeito [3-4-5]. Há diferenças marcantes na microestrutura dos polímeros produzidos com estes dois tipos de catalisadores. Os catalisadores metallocênicos são solúveis em solventes hidrocarbonetos comuns e têm todos os seus sítios ativos equivalentes em reatividade, comportando-se de modo idêntico durante a polimerização. Isto confere ao polímero obtido uma estreita distribuição de massa molar e alto grau de uniformidade na estrutura da cadeia polimérica (ramificações e distribuição do comonômero). Também as propriedades físicas (mecânicas, térmicas, elétricas, óticas e reológicas) são melhor definidas, podendo ser controladas de modo preciso, com vistas a um melhor desempenho do produto final, permitindo a modelagem molecular e cinética do polímero para nichos de aplicação [6].

## Considerações sobre Quimiometria

Hunter [7] em seu artigo: *Applying statistics to solving chemical problems*, diz que quando estamos envolvidos com química acabamos envolvidos com estatística, pois ela ajuda a dizer o que os dados significam. Além disto ela fornece eficientes programas experimentais. Possivelmente uma importante ilustração da influência da química na estatística foi o trabalho de W. S. Gossett, sob o pseudônimo de "Student", onde derivou empiricamente a distribuição  $t$ , interpretando dados a partir de um pequeno número de observações.

O termo quimiométrico foi aplicado pela primeira vez por químicos, que assim se identificaram, formalizando uma área de estudo de aplicação de métodos matemáticos às ciências químicas. Um dos primeiros a assim se auto designar parece ter sido S. Wold que trabalhava em métodos de reconhecimento de padrões. Ainda que tenha sido inicialmente este tema que deu origem à quimiometria, o uso de métodos estatísticos para o estudo de processos químicos era há muito tempo aplicado [8].

## Delineamento experimental e testes de hipóteses

O delineamento<sup>1</sup> estatístico de experimentos teve suas origens em trabalhos de Ronald Fisher, sendo os livros *Statistical Methods for Research Workers* e *The Design of Experiments* trabalhos clássicos. Ele mostrou, através da combinação de vários fatores simultaneamente,

<sup>1</sup> Delineamento foi o sinônimo empregado neste trabalho para designar o termo *design*.

em uma ordem especial (delineamento experimental), a possibilidade de se obter informações em efeitos separados de inúmeros fatores. Testes, onde cada fator é variado isoladamente, podem levar a desperdícios e resultados falsos. O agrupamento de séries de experimentos em blocos pode mostrar melhor as influências dos fatores, além da redução do número de experimentos. Proteção adicional contra tendências causadas por fatores desconhecidos ou não controláveis pode ser garantida pelo planejamento dos testes em ordem "randomizada" [7].

Um importante tipo de delineamento experimental para uso em química é o delineamento fatorial. Neste,  $m$  níveis de  $k$  fatores são trabalhados em várias combinações. Normalmente usam-se dois níveis (onde os fatores assumem valores  $-1$  e  $+1$ ), dando um delineamento fatorial  $2^k$ , que permite estimar efeitos principais de cada fator (influência de primeira ordem), também pode estimar efeitos de interação de 2ª e 3ª ordens nas respostas obtidas [9].

Uma representação empírica de como um grupo de fatores influenciam a resposta pode ser visualizada através de um modelo polinomial:

$$y = B_0 + \sum_i B_i x_i + \sum_i B_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} B_{ij} x_i x_j$$

Onde  $y$  = valor predito,  $x_i$  = fatores controlados,  $B_0$ ,  $B_i$ ,  $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$  são coeficientes, sendo estes, respectivamente, o termo constante (independente), coeficiente de primeira ordem, coeficiente quadrático (segunda ordem), e coeficiente de terceira ordem [7].

Análise de Variância (ANOVA) é a técnica pela qual é possível isolar e estimar as variâncias que contribuem para a variação total de um experimento. Ela permite identificar quais as variâncias relevantes e estabelece meios para estimar seus efeitos [10]. Quando se deseja saber o efeito de diversos fatores sobre uma variável de resposta, faz-se uma análise de variância com mais de um fator de classificação, através da comparação da variância de cada fator em estudo com a variância relativa ao resíduo ou erro inerente à medida.

Testes de hipóteses, também chamados testes de significância, são muito usados na análise de variância. Um teste de hipótese considera a hipótese  $H_0$  a ser testada e a hipótese

$H_1$ , complementar, denominada alternativa. Estas hipóteses são formuladas sobre parâmetros populacionais, sendo sua aceitação, ou rejeição, baseada em resultados amostrais [11]. Neste trabalho aplica-se teste de hipótese para a avaliação dos resultados do modelo  $2^3$  elaborado e da curvatura, através da distribuição  $F$  de Snedecor, e na avaliação dos fatores através do teste  $t$  de Student. O teste  $F$ , no caso da avaliação dos modelos fatoriais, consiste na comparação do  $F$  calculado com o  $F$  tabelado, para o nível de significância escolhido. O  $F$  calculado consiste do quociente entre a variância dos termos do modelo e a variância relativa ao resíduo.

O plano fatorial baseia-se numa equação referente a um modelo polinomial de 1º grau, ou seja, sem termos quadráticos que daria uma equação de 2º grau. Portanto, para cada resposta, deve ser feito um teste de curvatura, que consiste na comparação da média dos pontos do modelo fatorial com a média dos pontos centrais. No teste de curvatura também se aplica o teste  $F$  [12].

Para se avaliar a significância dos coeficientes, aplica-se o teste  $t$ , que consiste em comparar o  $t$  calculado com o  $t$  tabelado, para o nível de significância escolhido. O  $t$  calculado consiste do quociente entre coeficiente estimado para cada fator e o erro padronizado. Portanto este valor  $t$  calculado representa o número de desvios padrão que distanciam o coeficiente de zero [12].

## Metodologia

As polimerizações foram realizadas em reator de bancada de aço inox, com capacidade de 1,5 L. Todo o trabalho foi conduzido sob atmosfera inerte, utilizando a técnica de Schlenck padrão. O etileno, utilizado como monômero, foi de procedência da Companhia Petroquímica do Sul (COPEL). O catalisador metalocênico utilizado foi fornecido pela empresa Witco GmbH Polymer Chemicals + Synthetic Resins. Trata-se do dicloreto de 1,2-etileno-bis-indenil-zircônio,  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  (mistura racêmica), de nome comercial EURECEN 5036, code nº TA02677. A empresa Albemarle forneceu o cocatalisador metilaluminoxana (MAO).

Para a diluição do catalisador utilizou-se tolueno P.A. do fornecedor Merck. A fim de reduzir o nível de toxicidade e pela dificuldade de aquisição e descarte, optou-se pelo uso de tolueno, somente na diluição do catalisador. Como solvente da reação de polimerização utilizou-se n-hexano grau polímero, purificado usando processo de secagem em peneira molecular 10A - Grace 544 previamente seca a, aproximadamente, 200°C por 4 horas. Após 12 horas procedeu-se uma destilação fracionada com sódio metálico e benzofenona como indicador, usando-se uma coluna Vigreux de, aproximadamente, 100 cm de altura, com recheio de vidro.

Elaborou-se um plano fatorial completo  $2^3$ ,

com três replicações no ponto central, avaliando-se assim, três variáveis independentes: temperatura, razão Al/Zr e pressão de etileno, em dois níveis (+ e -). Na tabela 1 tem-se o detalhamento dos dados.

A realização das replicatas no ponto central são importantes, pois fornecem uma estimativa do erro experimental, usado na análise de variância do modelo fatorial. O ponto central também serve para se avaliar a presença de curvatura. Para facilitar a realização dos cálculos estatísticos, necessários a uma avaliação consistente, usou-se o programa **DESIGN-EXPERT®**, versão 5.0.9, da empresa **STAT-EASE Incorporated**.

**TABELA 1:** matriz de experimentos para o plano fatorial  $2^3$

Fatores				Fatores codificados		
Ordem <sup>2</sup>	Temp. <sup>3</sup> (°C)	Razão Al/Zr (adim. <sup>4</sup> )	Pressão de etileno (bar)	Temp. (°C)	Razão Al/Zr (adim.)	Pressão de etileno (bar)
4	50,0	1000	1,00	-	-	-
9	80,0	1000	1,00	+	-	-
3	50,0	2500	1,00	-	+	-
10	80,0	2500	1,00	+	+	-
11	50,0	1000	4,00	-	-	+
8	80,0	1000	4,00	+	-	+
5	50,0	2500	4,00	-	+	+
7	80,0	2500	4,00	+	+	+
2	65,0	1750	2,50	0 <sup>5</sup>	0	0
6	65,0	1750	2,50	0	0	0
1	65,0	1750	2,50	0	0	0

Através do programa DESIGN-EXPERT, cada resposta é analisada seguindo-se as etapas de seleção dos principais efeitos, visualizados graficamente através dos gráficos de probabilidade normal dos efeitos [13-

14], realização da análise de variância (ANOVA), avaliação de resíduos e detecção de outliers<sup>6</sup>. Após a confirmação da existência de um modelo preditivo válido, procede-se a interpretação dos gráficos de resultados.

<sup>2</sup> Esta é a ordem indicada pelo programa computacional (randomização).

<sup>3</sup> Temp = temperatura.

<sup>4</sup> Adim = adimensional.

<sup>5</sup> Os zeros identificam o ponto central avaliado, composto por 3 replicações.

<sup>6</sup> *Outliers* são valores considerados como não pertencentes à distribuição normal, para um determinado nível de confiabilidade.

## Resultados e Discussão

A matriz de experimentos para o plano fatorial 2<sup>3</sup>, o rendimento e a produtividade das

polimerizações, bem como os resultados dos ensaios de caracterização são encontrados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2: resultados gerais

Matriz de experimentos			Resultados					
Variáveis independentes			Variáveis dependentes					
T °C	Razão Al/Zr	P etileno bar	Rendimento g	Produtiv. g/mmol cat	Mn g/mol	Mw g/mol	Mz g/mol	Pd
-	-	-	3,5	7,46E+05	61500	185000	497000	3,0
+	-	-	16,2	3,45E+06	51000	155000	459000	3,0
-	+	-	7,4	1,58E+06	54400	152000	357000	2,8
+	+	-	14,9	3,18E+06	42000	126000	344000	3,0
-	-	+	5,7	1,22E+06	40900	120000	405000	2,9
+	-	+	35,6	7,59E+06	40800	127000	479000	3,1
-	+	+	12,2	2,60E+06	50200	133000	363000	2,6
+	+	+	39,8	8,49E+06	33700	98000	298000	2,9
0	0	0	17,0	3,62E+06	54400	160000	414000	2,9
0	0	0	18,2	3,88E+06	65500	198000	508000	3,0
0	0	0	18,0	3,84E+06	61200	163000	403000	2,7

## Análise dos resultados de rendimento

Inicialmente pode-se visualizar graficamente a importância dos principais efeitos, através dos gráficos de probabilidade normal dos efeitos (figura 1). Neste mesmo gráfico,

faz-se a seleção dos efeitos para a análise de variância (ANOVA). Valores que se distanciam da reta que representa o erro têm efeitos mais significativos, e valores muito próximos ou sobrepostos pela reta são considerados não significativos. Nos cálculos o efeito relativo à interação de 3<sup>a</sup> ordem (ABC) foi desprezado.

TABELA 3: resultados gerais – continuação

Matriz de experimentos			Resultados				
Variáveis independentes			Variáveis dependentes				
T °C	Razão Al/Zr	P etileno bar	MFR (190/21,6) g/10 min	Dens g/cm <sup>3</sup>	Tm °C	Calor fusão J/g	Cristalin. %
-	-	-	0,08	0,976	125,0	176,8	59,1
+	-	-	1,00	0,960	125,0	189,3	64,3
-	+	-	0,00	1,065	122,2	144,0	46,9
+	+	-	1,60	0,969	124,3	187,5	62,6
-	-	+	2,80	0,968	126,2	188,6	63,4
+	-	+	2,90	0,956	124,6	189,6	64,9
-	+	+	0,38	0,971	125,6	186,1	61,2
+	+	+	2,80	0,959	124,7	195,5	66,0
0	0	0	0,10	0,961	124,0	176,1	58,8
0	0	0	0,07	0,954	122,1	160,4	52,3
0	0	0	0,12	0,954	122,0	171,8	57,9

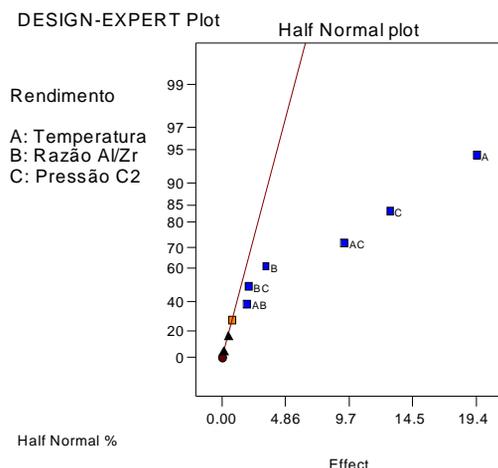


Figura 1: probabilidade normal dos efeitos

Analisando-se os resultados da ANOVA dos rendimentos das polimerizações (tabela 4) é possível verificar-se que os termos do modelo não são decorrentes do erro da população, ou seja, é possível rejeitar-se a hipótese  $H_0$  (hipó-

tese nula), que afirma que os termos do modelo são parte do erro da população, considerando um nível de significância de 0,0002, ou seja, 99,98 % de confiabilidade. Nesta avaliação faz-se uso do teste  $F$  de Snedecor.

TABELA 4: ANOVA para os resultados de rendimento

Avaliação do modelo - teste $F$ (Snedecor)		
	Valor $F$ (calculado)	Prob. > $F$ (nível de significância)
modelo	347,6	0,0002
curvatura	2,35	0,2226
Verificação da significância dos coeficientes - teste $t$ (Student)		
	$t$ para $H_0$ (coef. = 0)	Prob. > $ t $ (nível de significância)
A - temperatura	34,86	< 0,0001
B - razão Al/Zr	5,96	0,0095
C - pressão de $C_2$	23,02	0,0002
AB	3,37	0,0433
AC	16,74	0,0005
BC	3,62	0,0361
Ponto central	1,53	0,2226

Os resultados do teste  $F$  para a curvatura, indicam que não é possível rejeitar a hipótese de existência de curvatura, ou seja, a curvatura apresentada pelo modelo é significativa, e o modelo de 1º grau não é adequado, para um nível de significância de 0,2226, ou seja, 77,74 % de confiabilidade. Entretanto as pre-

dições realizadas através da equação mostraram-se satisfatórias, validando o modelo fatorial, mesmo com a possibilidade de existência de curvatura.

A análise de variância dos coeficientes estimados para os fatores, através do teste  $t$  de Student, considerando um nível de significância

máximo de 0,05 (95 % de confiabilidade), mostra que **somente não é possível rejeitar  $H_0$**  para o ponto central. Os resultados são mostrados na tabela 4. Concluída a análise de variância obtém-se então a equação para os fatores codificados: **rendimento = 16.9150 + 9.7150 \* A + 1.6600 \* B + 6.4150 \* C - 0.9400 \* A \* B + 4.6650 \* A \* C + 1.0100 \* B \* C**. Esta equação pode ser usada na realização de previsões para rendimento na região analisada,

apenas fornecendo as condições desejadas para as variáveis independentes.

Na figura 2 tem-se a representação dos resultados de rendimento dispostos nos vértices de um cubo, que representa o modelo fatorial  $2^3$  empregado, e um gráfico que mostra a superfície de resposta destes resultados em função de temperatura e pressão de etileno, mantendo-se a razão Al/Zr em 1750.

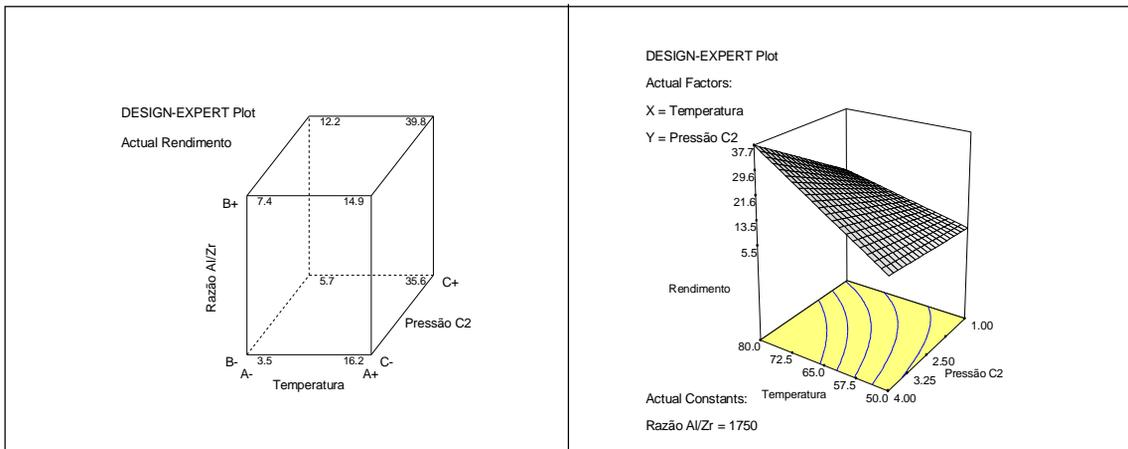


Figura 2: representação dos resultados de rendimento

A temperatura tem efeito principal no sistema estudado, visto que mostrou melhor resultado no teste *t* e contribui com o maior coeficiente na equação final para os fatores co-

dificados. Os gráficos com o perfil das interações entre os fatores também confirmam estas evidências (figura 3).

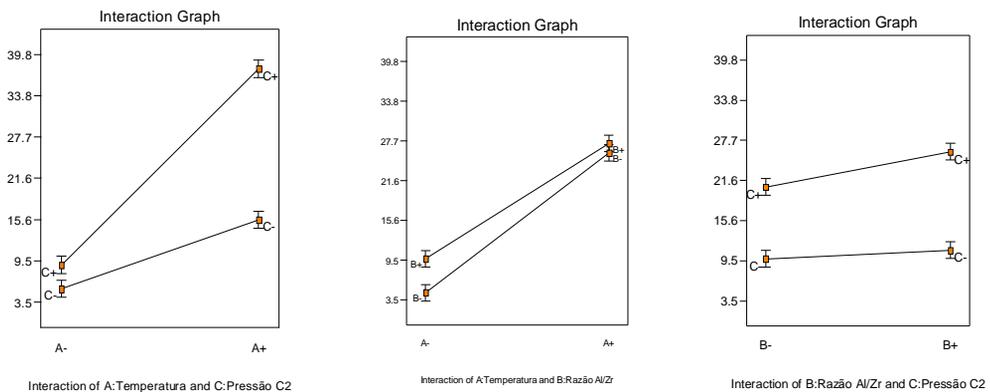


Figura 3: perfil das interações entre os fatores para os resultados de rendimento

## Análise dos resultados dos ensaios de caracterização

A análise de variância (ANOVA) dos resultados dos ensaios de caracterização dos polímeros obtidos mostra que, com exceção dos testes de MFR e densidade, os termos do modelo são decorrentes do erro da população, ou seja, não é possível rejeitar-se a hipótese  $H_0$  (hipótese nula), que afirma que os termos do modelo são parte do erro da população, consi-

derando um nível de significância máximo de 0,05. Este teste faz uso do teste  $F$  de Snedecor. Na tabela 5 pode-se ver os principais resultados da ANOVA dos ensaios de caracterização. Os resultados de MFR (190/21,6) e os de densidade não apresentaram resultados insatisfatórios na ANOVA com relação à validade do modelo, entretanto a análise de variância dos coeficientes estimados para os fatores, através do teste  $t$  de Student, considerando um nível de significância máximo de 0,05 (95 % de confiabilidade), somente mostra resultados satisfatórios para os ensaios de densidade.

TABELA 5: ANOVA para os ensaios de caracterização dos polímeros obtidos

Avaliação do modelo - teste F (Snedecor)			
Ensaio		Valor F (calculado)	Prob. > F (nível de significância)
Mn	g/mol	2,74	0,2930
Mw	g/mol	1,57	0,4433
Mz	g/mol	1,54	0,4487
Pd	adim.	1,03	0,5745
MFR (190/21,6)	g/10 min	2502	<b>0,0004</b>
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	88,52	<b>0,0112</b>
Tm	°C	1,09	0,5583
Calor de fusão	J/g	4,03	0,2134
Cristalinidade	%	3,02	0,2715

Com relação às propriedades dos polímeros obtidos, através dos ensaios de caracterização, foi possível confirmar dados apresentados na bibliografia consultada, principalmente no que se refere à polidispersidade. Entretanto, numa análise mais atenta dos resultados dos ensaios de caracterização (tabelas 2 e 3), verificam-se algumas incoerências no que se refere às relações entre estrutura e propriedade usualmente verificadas. Espera-se que com um aumento no valor de massa molar média, haja um abaixamento da taxa de fluidez, maior viscosidade do material, mas isto não foi observado. Uma hipótese a ser discutida é que como não foi utilizado hidrogênio, fator importante para controle de massa molar, os polímeros apresentaram-se com massa molar muito elevada, ocasionando uma taxa fluidez muito

baixa, inadequada para um bom processamento deste material, trazendo, inclusive, problemas na realização dos ensaios. A polidispersidade mostrou valores bem baixos, confirmando a ocorrência de polimerização em um único tipo de sítio ativo. Estes baixos valores de polidispersidade também podem estar contribuindo para os baixos resultados encontrados para taxa de fluidez, visto que uma estreita (baixa) polidispersidade, pode indicar a carência de uma fração de cadeias menores, que atuariam como lubrificante durante o processamento, neste caso, durante o deslocamento do polímero no canal do plastômetro.

Os valores verificados para densidade mostraram-se bastante altos. Também verificou-se incoerência entre estes valores e aqueles encontrados para cristalinidade, vis-

to que, em alguns casos, valores de densidade maiores mostraram menor cristalinidade, o contrário do esperado, visto que um polímero com maior densidade deve ter menor volume livre, moléculas mais próximas, uma maior ordenação das lamelas e, conseqüentemente, maior cristalinidade. Uma justificativa para estes resultados pode estar relacionada à morfologia inadequada do material, podendo provocar falsos resultados. Salienta-se que, pela falta de comonômero, altos valores de densidade eram esperados. A cristalinidade oscilou dentro de valores típicos para PEAD, entretanto, os valores encontrados para temperatura de fusão ( $T_m$ ), mostraram-se um pouco baixos (próximos de valores típicos de PEBDL), quando comparados com os valores tipicamente encontrados para PEAD sintetizado com catalisador Ziegler-Natta convencional. Este comportamento era esperado visto que também são verificadas temperaturas de fusão mais baixas em polipropileno e polietileno linear de baixa densidade sintetizados com catalisadores metalocênicos.

Para uma melhor avaliação dos polímeros obtidos e uma investigação mais detalhada das relações entre estrutura e propriedade, outras técnicas analíticas teriam que ser empregadas, como difração de raio X, testes reológicos, ressonância magnética nuclear, entre outras.

## Conclusão

A metodologia de delineamento experimental, mais precisamente o plano fatorial completo  $2^3$ , mostrou-se eficiente para a otimização das condições de polimerização do etileno com catalisador metalocênico. Como esperado, a temperatura, a pressão de etileno e a razão Al/Zr mostraram influência no rendimento catalítico, sendo que a temperatura mostrou-se como variável mais importante na região analisada, ou seja, um pequeno aumento na temperatura de reação reflete-se em importante aumento do rendimento. Assim, a condição global de polimerização mais otimizada foi aquela com temperatura, pressão de etileno e razão Al/Zr nos níveis superiores testados ( $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $P = 4$  bar; Al/Zr = 2400). Devido à pequena influência desta úl-

tima variável no valor do rendimento e como esta acarreta um aumento significativo do custo da formulação, sugere-se trabalhar com temperatura e pressão de etileno nos níveis superiores e com a razão Al/Zr no nível inferior testado.

Um importante resultado deste trabalho, que também deve ser citado, foi a obtenção de conhecimento a respeito das técnicas estatísticas utilizadas. Também o conhecimento obtido a respeito da físico-química da região analisada servirá para os trabalhos futuros com os catalisadores metalocênicos. Por exemplo, a condição de polimerização definida anteriormente serve como parâmetro para uma próxima etapa de trabalho, que consiste em estudar a resposta de alguns tipos de catalisadores metalocênicos frente à adição de hidrogênio. Devido à polidispersidade dos polietilenos metalocênicos ser estreita, futuramente talvez seja importante trabalhar com dois catalisadores de diferentes respostas ao hidrogênio, a fim de se obterem duas dispersões de massas molares visando um melhor processamento das resinas.

A análise estatística dos resultados obtidos para Mn, Mw, Mz, polidispersidade, MFR (190/21,6),  $T_m$ , calor de fusão e cristalinidade (variáveis dependentes), não permitiu estabelecer uma correlação linear satisfatória entre estas e as variáveis independentes avaliadas (temperatura, pressão de etileno e razão Al/Zr), na região testada. Para os resultados de densidade foi possível estabelecer um modelo estatisticamente consistente, entretanto observaram-se algumas incoerências no que se refere às relações entre estrutura e propriedade usualmente verificadas. Os resultados serviram, entretanto, para a caracterização dos polímeros sintetizados.

## Agradecimentos

Nossos agradecimentos à Ipiranga Petroquímica SA pela possibilidade de realização das polimerizações, à equipe de técnicos dos laboratórios pela realização dos ensaios de caracterização, à Witco e Albemarle, respectivamente, pelo fornecimento do catalisador e cocatalisador. Agradecimento especial à ULBRA pelo apoio da equipe das Linhas de Pesquisa do Departamento de Química.

## Referências Bibliográficas

- 1 STEVENS, J. C. **Constrained geometry and other single site metallocene polyolefin catalysts: a revolution in olefin polymerization.** 11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis – Studies in Surface Science and Catalysis. v. 101, 1996.
- 2 SCHUTT, J. H. The metallocene catalyst ferment continues. **Plastic World**, maio, 1995.
- 3 MARQUES, Maria de Fátima V., et. Al. Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul/set, 1998.
- 4 PORTER, M. C. Competitive strategy. **The Free Press**, New York, 1980.
- 5 RIBEIRO, F. A. F<sup>o</sup>. **Metalocenos: revolução tecnológica na indústria de polímeros.** Rio de Janeiro: PETROQUISA (publicação interna), 1994.
- 6 RIBEIRO, Francisco A. F<sup>o</sup>, NETTO, Maria J. S. F., HEMAIS, Carlos A. A introdução de catalisadores metalocênicos como estratégia competitiva da indústria de termoplásticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, ano VII, n. 3, p. 53-62, jul./set. 1997.
- 7 HUNTER, J. Stuart. Applying statistics to solving chemical problems. **Chemtech**, s.l., p. 167-169, mar. 1987.
- 8 AMARAL, Paula. **Introdução à quimiometria.** Capturado em 14 ago. 1998. *Online.* Disponível na Internet <http://www.dq.fct.unl.pt/QOF.html>.
- 9 BAUMHARDT, Ricardo. **Quimiometria** (polígrafo). [Porto Alegre]: s.n., s.d.
- 10 LENTH, Russel V. Quick and easy analysis of unreplicated factorials. **Technometrics**, s.l., n. 4, p. 469-473, nov. 1989.
- 11 DRUMOND, Fátima Brant, WERKEMA, Maria Cristina Catarino, AGUIAR, Sílvio. **Análise de variância: comparação de várias situações.** Belo Horizonte: UFMG/Fundação Christiano Ottoni, 1996.
- 12 DESIGN-EXPERT 5 - **Reference Manual.** Minneapolis: Stat-Ease, 1998.
- 13 BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters. A Introduction to Design, Data Analysis and Model Building.** New York: Wiley, 1978.
- 14 DANIEL, C. **Applications of Statistics to Industrial Experimentation.** New York: Wiley, 1976.