

Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações

Fernanda M. B. Coutinho, Ivana L. Mello, Luiz C. de Santa Maria
Instituto de Química, UERJ

Resumo: A estrutura de cada polímero tem influência direta sobre a sua densidade e suas propriedades mecânicas. Ramificações longas, como as presentes no polietileno de baixa densidade, por exemplo, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento, enquanto que as ramificações curtas, presentes no polietileno linear de baixa densidade, aumentam a cristalinidade e a resistência à tração em relação ao polietileno de baixa densidade (obtido via radicais livres). As principais aplicações, assim como o tipo de processamento usado para cada tipo de polietileno, são apresentadas neste trabalho. Por último, é feita uma comparação entre catalisadores Ziegler-Natta e catalisadores metalocênicos. O polietileno produzido por catalisador metalocênico apresenta uma estreita distribuição de peso molecular e uma distribuição mais uniforme de comonômeros incorporados às cadeias poliméricas do que o polietileno produzido por catalisadores Ziegler-Natta. Essas características propiciam uma melhora na resistência à tração do produto final.

Palavras-chave: *Polietilenos, propriedades, aplicações, iniciação via radicais livres, catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores metalocênicos.*

Polyethylene: Main Types, Properties and Applications

Abstract: The structure of each polymer has a direct influence on its density and mechanical properties. Long-chain branches, such as those present in low density polyethylene, for example, increase its impact strength, decrease density and improve processing. Short-chain branches present in linear low density polyethylene, on the other hand, increase crystallinity and tensile strength in comparison to low density polyethylene (produced by free radical initiators). The main applications and the type of processing used for each type of polyethylene are also presented in this work. A comparison between Ziegler-Natta and metallocene catalysts is carried out. The polyethylene produced by metallocene catalysts presents narrow molecular weight distribution and a uniform distribution of comonomer incorporated into the polymer chain. Those characteristics provide an enhancement on the tensile properties and impact strength of final products.

Keywords: *Polyethylenes, properties, applications, free radical initiation, Ziegler-Natta catalysts, metallocene catalysts.*

Introdução

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag,

para cada 5 a 15nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes^[1].

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C, são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados^[2]:

Autor para correspondência: Fernanda M.B. Coutinho, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Rua São Francisco Xavier n° 524, Maracanã, CEP: 20559-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fern@uerj.br

- Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material^[2].
- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial^[2].

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares^[3,4].

O objetivo deste trabalho é apresentar as principais características e aplicações dos vários tipos de polietileno, correlacionando a sua estrutura com suas propriedades, e os principais sistemas catalíticos utilizados na produção de polietileno.

Reprojetado em função da globalização, o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (*grades*) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos^[5].

O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). O mercado de polietileno linear avança acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas e a sua produção apresenta tendência de queda. Enquanto o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% entre 1999 e 2000 e o de alta densidade aumentou 17%, o de baixa densidade convencional caiu 2%^[5].

Tipos de Polietileno

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

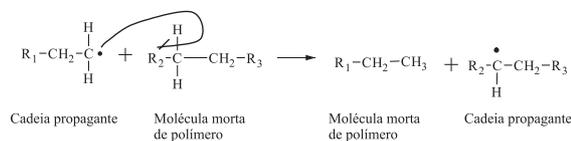
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Até recentemente, nenhum outro meio comercial para sintetizar PE altamente ramificado era eficaz. Contudo, hoje existem algumas evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metalocênicos^[1,6,7].

Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115 °C. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos^[8]:

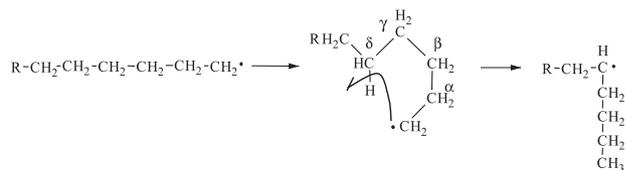
- Ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular, que surgem de reações do tipo:



Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesmo peso molecular. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de

cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitas^[8,9].

- O segundo mecanismo proposto para a formação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres) é a transferência de cadeia intramolecular^[8].



Essas ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular^[9].

Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristalitas menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina^[9]. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.

Propriedades

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. As propriedades físicas do PEBD são apresentadas na Tabela 1. Os valores aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e da densidade^[1].



Figura 1. Representação esquemática da estrutura de PEBD

Tabela 1. Propriedades Físicas do PEBD^[1]

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, n _D	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados, causam inchamento a temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas^[1].

A permeabilidade à água do PEBD é baixa quando comparada a de outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico.

Aplicações

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras^[10].

Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)

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

de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão^[6].

Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos (iniciadores) são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. Nos processos industriais de produção, o peso molecular do polímero é controlado na faixa de 50.000 a 100.000 (Mn) por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio. O primeiro polietileno obtido à baixa pressão foi preparado por Max Fischer em 1934 pela ação de Al e TiCl₄^[6,11,12].

No processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas (inferiores a 100 °C). Nesse processo, é empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. Comparado com o polietileno obtido com catalisadores Ziegler-Natta, o produto é menos ramificado e tem por isso maior densidade devido à mais alta cristalinidade^[11].

O polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal (Figura 2), sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000^[8,13].

Pereira et. al.^[9] fizeram um estudo comparativo da estrutura cristalina lamelar dos polietilenos de alta e baixa densidades e os resultados obtidos confirmaram que as cadeias do PEAD são dobradas e os segmentos entre as dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono, enquanto que no PEBD, as cadeias são estendidas, com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligados às zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais de cadeia.

Propriedades

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a

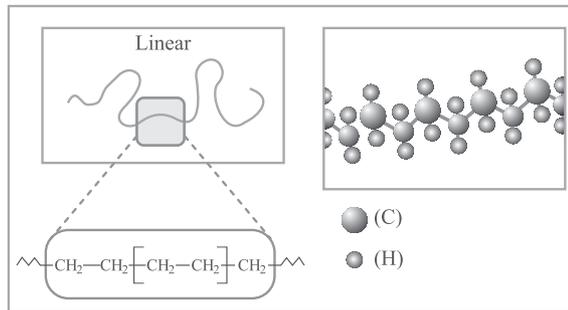


Figura 2: Representações esquemáticas da estrutura do PEAD

maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta^[14].

Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips) finos são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD (obtido via radicais livres), que é menos cristalino.

As características mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 2. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação^[6].

O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O efeito do peso molecular depende de sua extensão. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (*neck*) no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixo peso molecular são frágeis, porém com o aumento do peso molecular, a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com peso molecular na faixa de 5×10^5 a 10^6 ^[11].

Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação signifi-

Tabela 2. Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD^[1]

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm ³	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 - 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica, W/(m.K)	0,46 - 0,52	0,42 - 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 - 2,4	2,2 - 2,4
Resistividade superficial, Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica, Ω.m	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento, MPa	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração, MPa	25 - 45	20 - 40
Alongamento, %		
No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 - 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	
Resistência ao cisalhamento, MPa	20 - 38	20 - 36

cativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração.

Os efeitos combinados do peso molecular e das ramificações sobre as características mecânicas são

mostrados na Tabela 3 para PEAD altamente linear obtido com catalisadores suportados, PEAD obtido por catalisador de Ziegler-Natta e um PEBD típico. Essas características originam-se das diferenças no teor e na natureza das ramificações.

A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero^[1].

Em geral, o PEAD, exibe baixa reatividade química. As regiões mais reativas das moléculas de PEAD são as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações. PEAD é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, incluindo agentes oxidantes como KMnO₄ e K₂Cr₂O₇; não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. Soluções concentradas de H₂SO₄ (> 70%) sob elevadas temperaturas reagem vagarosamente com PEAD, produzindo sulfo-derivados^[6].

À temperatura ambiente, PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperaturas, PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O PEAD é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas

Tabela 3. Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do polietileno^[1]

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

temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo seu peso molecular. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de $\lambda < 400$ nm). O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO_2 , O_2 , N_2) do que o PEBD^[1,15].

Aplicações

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, frascos e bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas,

polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbanetes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados^[16,17].

Algumas indústrias brasileiras já estão explorando um novo nicho do mercado, um tipo (grade) específico de polietileno de alta densidade para moldagem por sopro de tanques de combustível e outro para "containeres" de mil litros^[5].

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na de tampas sem rosca (flexíveis). A Tabela 4 faz uma comparação entre as principais características do PEAD e do PEBD^[14].

Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)

Resinas de PELBD contendo diferentes α -olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, incorporadas na cadeia polimérica têm sido produzidas tanto em nível acadêmico como comercial. Uma variedade de catalisadores de metal de transição tem sido usada sob pressão de 145 MPa (21.000 psi) e temperatura de até 200 °C, com solvente do tipo hidrocarboneto em reatores de diferentes tipos. Nas polimerizações catalisadas por metais de transição a baixas pressões e temperaturas, a polimerização ocorre pelo mecanismo de coordenação aniônica. A propagação se dá por coordenação e inserção do monômero na ligação metal de transição-carbono. Essas ligações

Tabela 4. Principais características do PEAD e do PEBD^[14]

	PEBD		PEAD	
		Radicais livres		Coordenação
Tipo de polimerização				
Pressão de polimerização, atm	Alta	1.000 - 3.000	Baixa	1 - 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 - 300	Baixa	50 - 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g/cm ³	Baixa	0,91 - 0,94	Alta	0,94 - 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	50 - 70	Alta	até 95
T _m , °C	Baixa	110 - 125	Alta	130 - 135

podem ser geradas por alquilação de um composto de metal de transição usando um alquil-alumínio. A redução do catalisador $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ por uma olefina pode também fornecer sítios para polimerização. Compostos de metal de transição, mesmo os de baixo número de oxidação, ou seja, TiCl_2 , são capazes de atuar como catalisadores^[1].

O peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de agente de transferência de cadeia. Hidrogênio tem sido o mais empregado por ser um agente de transferência de cadeia altamente efetivo com uma grande variedade de catalisadores. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. Geralmente, catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os catalisadores de Ziegler–Natta^[1,18,19].

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 3) e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD)^[20,21].

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina^[20].

A Tabela 5 apresenta três tipos de polietilenos e mostra como as ramificações têm um papel importante na determinação das propriedades.

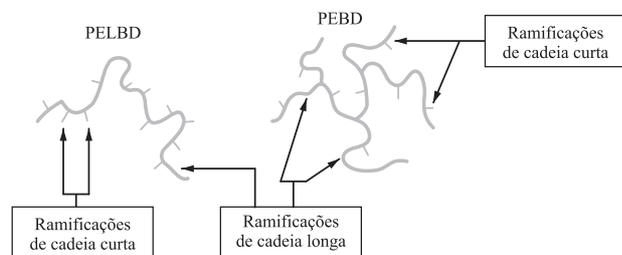


Figura 3. Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD^[4]

Tabela 5. Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PELBD

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

Propriedades

As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos^[22-25].

Attala, G. & Bertinotti, F.^[26] compararam o polietileno linear de baixa densidade com o polietileno de baixa densidade e verificaram que, como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino.

Todo et al.^[27] estudaram as diferenças nas probabilidades de inclusão das ramificações nos cristais lamelares para vários PELBD. Os resultados indicaram que a probabilidade de inclusão de ramificações etila no cristal é duas vezes maior do que a de n-butila e, por isso, os graus de perfeição dos cristais são diferentes. Por essa razão, as ramificações de cadeias curtas controlam efetivamente a cristalinidade dos polímeros e a morfologia dos cristais. Com cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão^[21].

A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. No entanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes de PELBD (Tabela 6), aliadas às suas boas características ópticas, mostram que vale a pena tentar vencer as dificuldades encontradas no processamento desse polímero^[4,26].

Tabela 6. Características mecânicas de filmes de polietilenos^[4]

Propriedade	PELBD	PEBD
Resistência à tração (ASTM D882) (MPa)	37	24
Tensão na ruptura (MPa)	11	6
Alongamento na ruptura (MPa)	630	90
Resistência ao rasgamento (ASTM D1938) (MPa)	10,5	6

As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas a sua linearidade e cristalinidade. A estrutura molecular do PELBD é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas. Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento (filmes).

Aplicações

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações.

É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos^[10].

A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha^[16].

A Polietileno produz um PELBD pelo processo em solução, para moldagem por injeção, que apresenta fluidez e flexibilidade boas. É utilizado para injeção de tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral^[28].

Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE)

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utili-

zado para o PEAD convencional. O processo pode ser em batelada ou contínuo. A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, porém tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. O polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada fica entre a pressão atmosférica e 30 kgf/cm² e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200 °C. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um trialquilalumínio^[1,29].

Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia essencialmente linear. O peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000, enquanto que, o PEUAPM atinge valores de peso molecular viscosimétrico médio em torno de 3x10⁶ (ASTM D 4020)^[30].

Propriedades

O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (Tg) que varia entre -100 °C e -125 °C e uma temperatura de fusão (Tm) de 135 °C, com cristalinidade em torno de 45%^[30].

Wang e colaboradores^[31] estudaram a influência do peso molecular sobre o comportamento mecânico de PEAD utilizando polietilenos com pesos moleculares variados e mantendo-se constantes as condições de processamento. Os autores constataram que um aumento no peso molecular produz melhorias nas propriedades físicas do polímero. A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tensofissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito^[1,16]. A Tabela 7 apresenta uma comparação entre as propriedades do PEUAPM e dos outros polietilenos.

O PEUAPM é muito resistente a uma ampla gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material

Tabela 7. Comparação das propriedades do PEUAPM em relação aos demais PE's^[32]

Testes DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos PE's			Peso molecular ultra elevado (PEUAPM)
		Baixa	Média	Alta	
Físicas					
D(53479)	Densidade (g/cm ³)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mecânicas					
D(53455)	Resistência à tração (10 ² Kgf/cm ²)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão (10 ⁴ Kgf/cm ²)	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256 (ASTM)	Resistência ao impacto (Kg)	Não quebra	—	—	Não quebra
D785 (ASTM)	Dureza Rockwell R	10	15	65	67
Térmicas					
D(52612)	Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s cm ² °C/cm)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
D(52328)	Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C)	20	15	14	15
D(53461)	Temperatura de deflexão (°C)	32-42	42-50	45-55	50
Ópticas					
D542 (ASTM)	Índice de refração	1,51	1,52	1,52	—
D1003 (ASTM)	Transmitância (%)	4-50	40-50	10-50	—

polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas. Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico. Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e oxigênio. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração^[33,34].

Aplicações

O peso molecular extremamente elevado do PEUAPM proporciona a esse polímero uma viscosidade no estado fundido tão alta que seu índice de fluidez, medido a 190 °C com uma carga de 21,6 kg, se aproxima de zero. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. O método empregado é o de moldagem por compressão ou variações dele como prensagem e

extrusão por pistão. Nos dois casos são obtidos produtos semi-acabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior por usinagem^[17].

O PEUAPM pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais quando a temperatura de trabalho não excede 80 °C.

As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e outras já mencionadas, tornam o PEUAPM particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas:

- Mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos.
- Indústria Química: tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto.
- Indústria Alimentícia e Bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte.
- Papel e Celulose: tampas de caixa de sucção, réguas e perfis.

- Indústria Têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído.
- Outras aplicações: galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos.

Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE)

Desde o início das pesquisas sobre a síntese de polietilenos com catalisadores Ziegler-Natta, existe o desejo de se criar progressivamente materiais, com densidades mais baixas, por copolimerização. Entre o final de 1993 e início de 1994, foram lançados no mercado mundial diferentes tipos de resinas poliolefinicas sintetizadas com catalisadores metalocênicos. Dentre esses tipos, os copolímeros de etileno e 1-octeno, com teores acima de 20% em massa de comonômero, apresentam propriedades que os distinguem dos materiais elastoméricos convencionais devido à presença de ramificações longas e ao alto teor de 1-octeno incorporado. Tais características tornam a densidade do material muito baixa e, em consequência, melhoram a reologia do fundido, elevam as propriedades físicas, reduzem o módulo, aumentam a resistência ao impacto, aumentam a transparência e facilitam o processamento. O PEUBD é o mais novo membro da família do polietileno. O tipo de comonômero, ou seja, o comprimento das ramificações e o teor de comonômero, determina as propriedades do produto. É um polietileno com densidade aproximadamente igual a 0,865 g/cm³ e oferece maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedades ópticas em relação ao PELBD. Os catalisadores metalocênicos apresentam alta capacidade de incorporação de comonômeros α -olefinicos na cadeia polimérica, quando empregados em copolimerização. Devido a esse comportamento, os metalocenos dão origem a homopolímeros de etileno contendo ramificações longas, geradas a partir da incorporação de cadeias polietilênicas já terminadas. A presença dessas ramificações tem sido considerada a razão da boa processabilidade dos copolímeros de etileno-1-octeno produzido pela Dow Chemical [4, 35-39].

A Figura 4 mostra a influência do teor de comonômero dos polímeros Affinity, produzidos pela Dow Chemical, sobre as suas propriedades mecânicas^[40].

Kim et al.^[23] caracterizaram duas séries de PEUBD e constataram que a distribuição de peso molecular do mesmo é mais estreita quando compa-

0	Teor de octeno (%)	20
Alto ponto de fusão	133 – 70 °C	Baixo ponto de fusão
Alto módulo	965 – 21 MPa	Baixo módulo
Baixa transparência	13 – 100 %	Alta transparência
Baixo impacto	40 – 1200 g	Alto impacto
Baixa elasticidade	20 – 95 %	Alta elasticidade
0,955	Densidade	0,880

Figura 4. Influência do teor de comonômero sobre as propriedades mecânicas do PE ^[40]

rada a do PEAD (comercial) e o calor de fusão para o PEUBD é menor que o do PEBD (comercial).

Aplicações

O principal uso do PEUBD é como resina modificadora, principalmente para polietileno de alta (PEAD) e baixa (PEBD) densidades e polipropileno (PP). A adição de PEUBD aos polietilenos e ao PP melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros^[41-44].

A Dow Chemical produz resinas de polietileno de ultra baixa densidade (ATTANE) que oferecem maior resistência e flexibilidade a baixa temperatura. Estas resinas são ideais para produzir filmes para embalagens de líquidos, pois além de evitar infiltrações e derramamentos, a embalagem apresenta alta resistência ao rasgo. O processamento de filmes planos é feito por sopro ou extrusão^[45].

Catalisadores utilizados nas polimerizações de etileno

A diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos (Figura 5). Assim, é válido ressaltar algumas diferenças e algumas características desses catalisadores. No início, o único polietileno produzido comercialmente era um polímero altamente ramificado, produzido via radicais livres e cujo processo necessitava de altas pressões. Essas pressões elevadas produziam um polímero caro, e por isso, pouco disponível comercialmente. Com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, o polímero foi produzido sob menores pressões e se apresentou bem menos ramificado. Em função disso, esse polietileno apresentou maior ponto de fusão do que o produzido sob altas pressões e isso o tornou mais usado comercialmente. Apesar de os sistemas Ziegler-Natta serem utilizados com grande sucesso para produção de poliolefinas em escala comercial, alguns problemas e questões fundamentais não foram ainda solucionados. Como os catalisadores são heterogêneos, poucas são as formas de se analisar detalhadamente os compor-

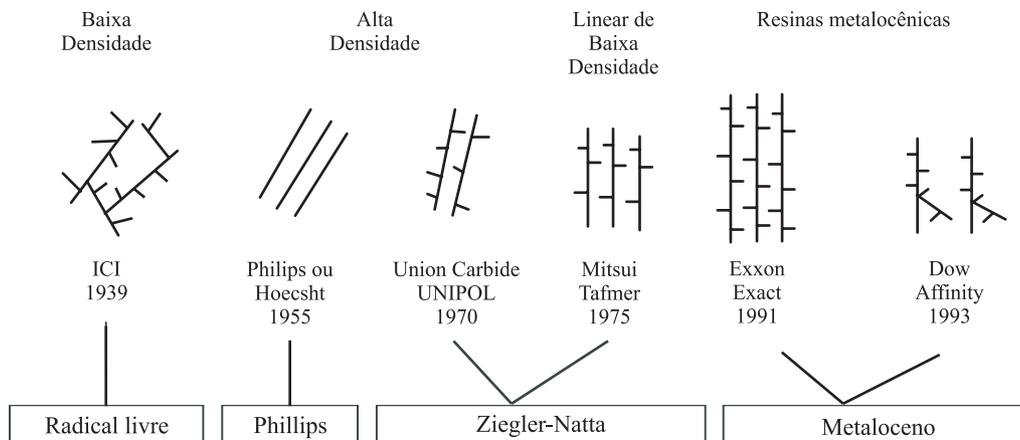


Figura 5. Evolução da estrutura do polietileno^[40]

tamentos químico e físico do sistema. Além disso, os catalisadores possuem sítios ativos diferentes, com diferentes estruturas e reatividades, que não são completamente caracterizados^[46,48].

Recentemente, têm sido desenvolvidos sistemas homogêneos que, apesar de não possuírem estruturas mais simples ou melhor caracterizadas do que os sistemas heterogêneos, oferecem a grande vantagem de atuar em solução. Os metalocenos são considerados o mais importante desenvolvimento em tecnologia de catalisadores desde a descoberta dos sistemas Ziegler-Natta. A principal razão para a intensa atividade nessa área é que, comparada à tecnologia Ziegler-Natta convencional, os metalocenos oferecem algumas vantagens significativas de processo: são mais econômicos e mais eficientes, ou seja, são mais ativos e mais específicos, produzindo assim polímeros com propriedades especiais, como mostrado na Tabela 8^[46-48].

A superioridade dos catalisadores à base de metalocenos está associada à sua capacidade de atuar no controle da microestrutura do polímero obtido, em

Tabela 8. Comparação entre os sistemas catalíticos convencionais (Ziegler-Natta) e os metalocênicos

Características	Ziegler-Natta	Metalocenos
Sítios ativos	Diferentes	Idênticos
Sistema catalítico	Heterogêneo	Homogêneo ou suportado
Co-catalisador	Alquilalumínio	MAO ou ânions não-coordenantes
Distribuição de peso molecular	Larga	Estreita
Distribuição de comonômero	Não-uniforme	Uniforme

especial com relação à distribuição de peso molecular (Figura 6), ao tamanho das ramificações e à incorporação de comonômero (teor e distribuição composicional) para a produção de copolímeros (Figura 7). Na verdade, esses sistemas solúveis são considerados catalisadores de sítio único, ou seja, os sítios ativos são equivalentes em reatividade. Essas características permitem o maior controle das propriedades físicas do produto final^[48-49].

Uma distribuição de peso molecular (MWD) mais larga propicia um aumento na tenacidade e um aumento na resistência ao impacto.

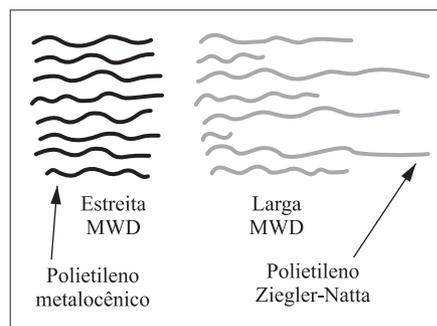
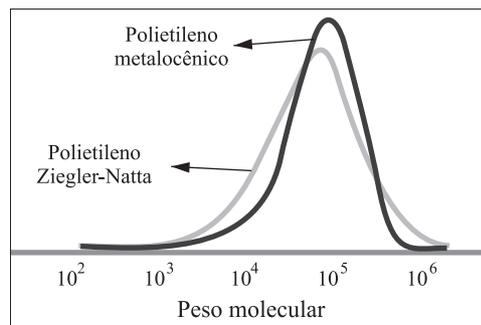


Figura 6. Comparação entre a distribuição de peso molecular de polietileno (MWD) produzido por catalisadores metalocênico e Ziegler-Natta^[50]

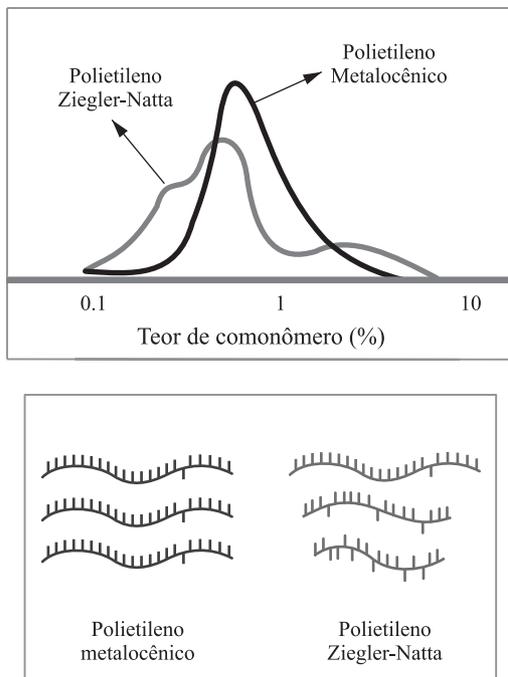


Figura 7. Teor (A) e distribuição (B) de comonômeros incorporados nas cadeias de polietileno produzido por catalisadores metalocênico e Ziegler-Natta^[50]

Na Figura 7, pode-se observar a incorporação alta e uniforme de comonômeros no polietileno produzido via catalisador metalocênico. A distribuição uniforme de comonômeros, melhora as propriedades ópticas do material^[50].

Os copolímeros obtidos por catalisadores metalocênicos, principalmente os de etileno e α -olefinas superiores têm despertado interesses científico e industrial. As copolimerizações com esses sistemas apresentam maior velocidade de propagação do que as homopolimerizações. Esses copolímeros têm uma estreita distribuição de peso molecular e uma microestrutura bem definida, onde o teor e a distribuição composicional do comonômero podem ser controlados. Como apresentado neste artigo, uma ampla faixa de produtos à base de etileno é obtida por meio de catalisadores metalocênicos. Esses produtos englobam polietileno linear de baixa densidade e de ultra baixa densidade. Os filmes de PELBD obtidos com os catalisadores metalocênicos, em relação aos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta convencionais, apresentam uma resistência ao rasgo de 2 a 4 vezes superior, resistência ao impacto 4 vezes superior e melhores características de processamento^[40,51,52].

Sendo assim, os materiais poliméricos obtidos a partir dos catalisadores metalocênicos apresentam

propriedades especiais com estruturas diferenciadas em relação aos polímeros obtidos por sistemas catalíticos convencionais. A utilização desses novos catalisadores, associada ao processo de polimerização, possibilita o surgimento de muitos produtos de polietileno com propriedades diferenciadas. A importância relativa dessas resinas é função de sua aplicação; e o seu sucesso mercadológico é resultante de um balanço entre propriedades e custo.

Considerações Finais

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e suas propriedades. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações desses polímeros. A exceção está no PEUAPM, que é um PE de alta densidade, linear porém com altíssimo peso molecular. Esse fato, o distingue dos outros polietilenos, fazendo-o ter propriedades únicas e assim aplicações especiais.

Referências Bibliográficas

1. Doak, K. W. – “Ethylene Polymers”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John-Wiley & Sons, New York, Volume 6 (1986).
2. Neves, C. J. A. - “*Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos*” – Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).
3. Martins, G. A. S. - “*Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos*” – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).
4. Silva, A. L. N. – “*Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1999).
5. Reto, M.A.S. – Revista Plástico Moderno, p.22, Agosto (2000).

6. Miles D. C. & Briston, J. H. – “*Polymer Technology*”, Temple Press Book, London (1965).
7. Hadjichristidis, N., Lohse, D.J. & Mendelson, R.A. - *Macromolecules*, 33, p.2424 (2000).
8. Billmeyer, F. W. J. – “*Textbook of Polymer Science*” – Wiley-Interscience, USA (1984).
9. Pereira, R. A.; Mano, E. B.; Dias, M. L.; Acordi, E. B.– *Polymer Bulletin*, 38, p.707 (1997).
10. Catálogo de Produtos da OPP (2000).
11. Henglein, F. A. - “*Tecnologia Química*” - Segunda Parte – Urmo, S. A. Ediciones, España (1977).
12. Patente Alemã nº 874 215 da BASF.
13. Odian, G. – “*Principles of Polymerization*”, John Wiley-Interscience, New York (1991).
14. Guitián, R – *Plástico Moderno*, p.45, agosto (1995).
15. Cowie, J.M.G. – “*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*”, Blackie Academic & Professional, London (1991).
16. Catálogo de Produtos da Ipiranga Petroquímica, Junho (2000).
17. Catálogo de Produtos da Polialden Petroquímica (2000).
18. Barbi, V.V. – “*Estudo comparativo da morfologia cristalina de polietilenos obtidos por meio de diversos catalisadores*” – Tese de Doutorado – IMA /UFRJ (1999).
19. Gabriel, C. & Lilge, D. – *Polymer*, 42, p.297 (2001).
20. Schouterden, P.; Groeninckx, G.; Heijden V. e Jansen, F. – *Polymer*, 28, p.2099 (1987).
21. Inoue, I. – “*Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial*” - *Boletim Técnico OPP nº1* – agosto (1999).
22. Shirayama, K.; Kita, S.; Watabe, H. – *Die Makromol. Chem.*, 97, p.151 (1972).
23. Blitz, J.P. & McFaddin, D.C. – *J. Appl. Polym. Sci.* 51, p.13 (1994).
24. Cutler, D.J.; Hendra, P.J.; Cudby, E.A. & Willis, H.A. – *Polymer* 18, p.1005 (1977).
25. Dominghaus, H. – “*Plastics for Engineers: materials, properties, applications*”, Hanser, Munich, p. 24 – 70 (1993).
26. Attala, G. e Bertinotti, F. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, p.3503 (1983).
27. Todo A. and Kashiwa, N. – *Makromol. Symp.* 101, p.301 (1996).
28. Catálogo de produtos Politeno – <http://www.politeno.com.br>.
29. Patente Brasileira nº PI 9203645-7 A da Polialden petroquímica S/A.
30. Coughlan, J.J. & Hug, D.P. – “*Ultra High Molecular Weight Polyethylene*” in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v. 6, p.490-494, John Wiley & Sons, New York (1986).
31. Wang, M.; Nakanishi, E. & Hibi, S. – *Polymer*, 34, p.2783 (1993).
32. Albuquerque, J. A. C. - “*O plástico na prática*” – Ed. Sagra Luzzatto, p.35, Porto Alegre (1999).
33. “Resistência Química” – *Boletim Técnico* 4.04, Polialden Petroquímica S. A., Abril/1998.
34. “Expondo à Luz do Sol” – *Boletim Técnico* 4.07, Polialden Petroquímica S. A., Abril/1998.
35. Bailey, M.S.; Brauer, D. - *Modern Plastics*, p.12, november (1993).
36. Kim, B. K.; Jeong, H. M. & Jang, J. K. – *Angew. Makromol. Chem.*, 194, p.91 (1992).
37. Veja, J.F., Munõz-Escalona, A., Santamaria, A., Munõz, M.E. e Lafuente, P. - *Macromolecules*, 29, p. 960 (1996).
38. Xu, G. & Lin, S. - *Macromolecules*, 30, p.685 (1997).
39. Lopes, D.E.B. – “*Polimerização de Olefinas com Catalisadores Metalocênicos Indênios e seus Fencolatos*” – Tese de Mestrado – IMA /UFRJ (1998).
40. Forte, M.C.; Miranda, M.S.L. & Dupont, J. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 49, Jul/Set (1996).
41. Silva, A.L.N.; Rocha, M.C.G.; Coutinho, F.M.B.; Bretas, R.; Scuracchio, C – *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, p.692 (2000).
42. Guimarães, M.J.O.C.; Coutinho, F.M.B.; Rocha, M.C.G.; Garcia, M. E. F. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, p.1991 (2001).
43. Silva, A.L.N.; Rocha, M.C.G.; Coutinho, F.M.B.; Bretas, R.; Scuracchio, C – *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, p.1634 (2001).
44. Silva, A.L.N.; Rocha, M.C.G.; Lopes, L.; Chagas, B. S.; Coutinho, F.M.B. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, p.3530 (2001).
45. Catálogo de Produtos da Dow Chemical (2001).
46. Ndiho, J. – “*Ziegler-Natta Catalysis in Polymerization Reactions*” – <http://www.chee.iit.edu>.
47. Silva, D.C.C. – “*Mecanismos de Polimerização via Catalisadores Ziegler-Natta*”; Seminário de Mestrado, IMA/UFRJ (1996).
48. Silva, A.L.N.; Rocha, M.C.G.; Coutinho, F.M.B.; Guimarães, M.J.O.C.; Lovisi, H.; Santa Maria. L.C. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, XI (3), p.135 (2001).
49. Couto, P.A. – “*Estudo de sistemas catalíticos metalocênicos imobilizados*” – Seminário de Mestrado, IMA/UFRJ (1996).
50. <http://www.exxon.com>
51. Kaminsky, W. – *Macromol. Chem. Phys.*, 197, p. 3907 (1996).
52. Mauler, R.S.; Galland, G.B.; Scipioni, R.B. e Quijada, R. – *Polym.Bull.*, 37, p.469 (1996).

Recebido: 16/04/02
Aprovado: 16/12/02