

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS - MESTRADO**

LUCIANA BIAGINI MENDES

**CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**PONTA GROSSA
2010**

LUCIANA BIAGINI MENDES

**CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo M. Cintho

Coorientador: Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro

**PONTA GROSSA
2010**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação- BICEN/UEPG

M538c Mendes, Luciana Biagini
 Caracterização do polietileno de ultra alta massa molar processado
 por moagem de alta energia / Luciana Biagini Mendes. Ponta Grossa,
 2010.
 88 f.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) -
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador : Prof. Dr. Osvaldo M. Cintho
Co-orientador : Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro

1. Moagem de alta energia. 2. Moinho Attritor. 3. Moinho Spex.
4. Moinho Planetário . 5. Polietileno de ultra alta massa molar. 6. Fase
cristalina monoclinica. I. Cinto, Osvaldo M. II. Pinheiro, Luís
Antônio. III. T.

CDD: 668.423.4

LUCIANA BIAGINI MENDES

CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, para o Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 05 de agosto de 2010.



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Luiz Antônio Pessan
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos



Prof. Dr. Osvaldo M. Cintho - Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro - Coorientador
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

*Dedico aos meus pais, Miguel e Eliane,
e meus irmãos, Fernanda e Rafael.*

AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu, aqui e agora, usufruir deste momento inesquecível em minha trajetória profissional.

Ao Prof. Dr. Osvaldo M. Cintho, pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho, ao Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro e ao Prof. Ms. Selauc Vurobi Jr. pelo auxílio e atenção dispensada durante a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Universidade de São Paulo, e ao Prof. Dr. José Deodoro T. Capocchi e ao Dr. Evaldo T. Kubaski, por todo auxílio recebido para este trabalho.

Ao apoio financeiro da CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (projetos PROCAD 123/2007, PROEQUIP 1694/2008 e bolsa de mestrado) e da Fundação Araucária (protocolo 11060).

À Empresa Braskem que forneceu o apoio necessário à concretização da pesquisa, com o fornecimento do material e com a realização de algumas análises.

A Melina e o Ivan, pela colaboração e informações que auxiliaram na consolidação deste estudo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho foi realizado para um estudo exploratório das modificações que a moagem de alta energia pode provocar no polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM), utilizando os moinhos Spex, Attritor e Planetário, e variando tempo e poder de moagem. Os produtos de moagem foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios x (DRX), fluorescência de raios x (FRX), e medidas de viscosidade intrínseca para o cálculo da massa molar viscosimétrica média. Pelas análises das micrografias observou-se a mudança morfológica das partículas com a moagem, inicialmente as partículas são arredondadas e com o tempo de moagem aumentam a razão de aspecto, adquirem a forma de *flakes*. Para o moinho Spex a mudança da forma das partículas ocorre em menor tempo, por este ser um moinho mais energético que o Attritor e Planetário. Pela análise do DSC foi possível observar a influência da moagem de alta energia nas temperaturas de fusão e cristalização, e na porcentagem de fase cristalina do PEUAMM. Foi utilizada a deconvolução de picos nos difratogramas de raios x para melhor identificação dos picos das estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclinica. Com a moagem de alta energia ocorreu a formação da estrutura cristalina metaestável monoclinica, em maior porcentagem no moinho Attritor, possivelmente por este possuir um controle de temperatura e evitando uma reversão da estrutura cristalina monoclinica em ortorrômbica.

Palavras-chave: Moagem de alta energia. Moinho Attritor. Moinho Spex. Moinho Planetário. Polietileno de ultra alta massa molar. Fase cristalina monoclinica.

ABSTRACT

This research was an exploratory study of the changes that high energy mechanical milling can induce in ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), using the mills Spex, Attritor and Planetary, and several times and reasons for grinding. The milling products were characterized using scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), differential scanning calorimeter (DSC), x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (XRF), and intrinsic viscosity for calculate the viscosity average molecular weight. For the analysis of micrographs observed the morphological change of particles with the grinding, the particles are initially rounded and the milling time increases the aspect ratio, acquire the form of flakes. Changing the shape in Spex mill occurs in less time, because it is a mill more energetic that Attritor and Planetary. By analysis of DSC was possible to observe the influence of high energy mechanical milling on melting and crystallization temperatures, and the percentage of crystalline phase of UHMWPE. Was used deconvolution of peaks in x-ray diffraction patterns for better identification of the peaks of monoclinic and orthorhombic crystalline structures. Observed the formation of monoclinic phase in the UHMWPE processed in high energy mills, to a greater percentage in the mill Attritor, possibly because it has a temperature control and avoiding a reversal of the monoclinic crystalline structure in orthorhombic crystalline structure.

Key-words: High-energy mechanical alloying. Attritor Mill. Spex Mill. Planetary Mill. Ultra high molecular weight polyethylene. High density polyethylene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 -	Estrutura do Polietileno.....	17
Figura 3.2 -	Representação esquemática de diferentes tipos de polietilenos: PEBD, PELBD e PEUBD.....	18
Figura 3.3 -	Célula ortorrômbica do polietileno.....	19
Figura 3.4 -	Célula monoclinica do polietileno.....	20
Figura 3.5 -	Difratograma do PELBD.....	21
Figura 3.6 -	Célula hexagonal do polietileno.....	22
Figura 3.7 -	Comparativo entre as resistências ao impacto de alguns materiais.....	23
Figura 3.8 -	Comparativo entre o desgaste por abrasão relativo de alguns materiais.....	24
Figura 3.9 -	Comparativo entre os coeficientes de atrito de alguns materiais....	24
Figura 3.10 -	Extrusora RAM, montagem vertical.....	27
Figura 3.11 -	Extrusora RAM, montagem horizontal.....	27
Figura 3.12 -	Extrusora RAM industrial.....	28
Figura 3.13 -	Processo de moldagem por compressão.....	28
Figura 3.14 -	Distribuição de tamanho de partícula estreita causada pela tendência de pequenas partículas se soldarem e partículas grandes fraturarem.....	30
Figura 3.15 -	Moinho Attritor de laboratório.....	32
Figura 3.16 -	Produção comercial com moinhos do tipo Attritor.....	33
Figura 3.17 -	Representação esquemática do moinho do tipo vibratório Spex...	33
Figura 3.18 -	Moinho Spex.....	34
Figura 3.19 -	Moinho Planetário com 4 jarros.....	35
Figura 3.20 -	Representação esquemática do funcionamento do moinho Planetário.....	35

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 5.1 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 3040 sem moagem: (a) vista geral das partículas; (b) detalhe da superfície das partículas; (c) detalhes de fibrilas nas partículas de PEUAMM.....	45
Figura 5.2 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 4040, sem moagem.....	46
Figura 5.3 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 6541, sem moagem.....	46
Figura 5.4 -	Curva de DSC no primeiro e segundo aquecimento da amostra UTEC [®] 4040.....	48
Figura 5.5 -	Curva de DSC no primeiro e segundo resfriamento da amostra UTEC [®] 4040.....	48
Figura 5.6 -	Difratograma dos polietilenos: UTEC [®] 3040, UTEC [®] 4040 e UTEC [®] 6541, sem moagem.....	49
Figura 5.7 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 4040, processada no moinho Spex por: (a) 1 hora; (b) 8 horas; (c) e (d) 16 horas.....	51
Figura 5.8 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 4040, processada no moinho Attritor por: (a) 5 horas; (b) 10 horas; (c) e (d) 15 horas.....	52
Figura 5.9 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 3040 processada no moinho planetário com poder de moagem de 20:1 por: (a) 1h; (b) 4h; (c) 8h; (d) 24h.....	53
Figura 5.10 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 3040 processada no moinho planetário por 8 horas com poder de moagem de: (a) 5:1; (b) 7,5:1; (c) 10:1 e (d) 20:1.....	54
Figura 5.11 -	Micrografia ótica da amostra UTEC [®] 4040, sem moagem.....	55
Figura 5.12 -	Micrografia ótica da amostra UTEC [®] 4040 processada no moinho Spex por: (a) 1 hora; (b) 4 horas; (c) 8 horas; (d) 16 horas.....	56
Figura 5.13 -	Micrografia ótica da amostra UTEC [®] 4040 processada no moinho Attritor por: (a) 5 horas; (b) 10 horas; (c) 15 horas.....	57

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 5.15 -	Micrografia ótica da amostra UTEC [®] 3040 processada no moinho Planetário por 8 horas com poder de moagem de: (a) 5:1; (b) 7,5:1; (c) 10:1; (d) 20:1.....	59
Figura 5.16 -	Influência do tempo de moagem no moinho Spex com a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a temperatura de fusão (T _m) do UTEC [®] 4040.....	60
Figura 5.17 -	Influência do tempo de moagem no moinho Attritor com a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a temperatura de fusão (T _m) do UTEC [®] 4040.....	61
Figura 5.18 -	Influência do tempo de moagem no moinho Planetário com a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a temperatura de fusão (T _m) do UTEC [®] 3040.....	61
Figura 5.19 -	Influência do tempo de moagem no moinho Spex na temperatura de fusão (T _m) e temperatura de cristalização (T _c) do UTEC [®] 4040, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC.....	62
Figura 5.20 -	Influência do tempo de moagem no moinho Attritor na temperatura de fusão (T _m) e temperatura de cristalização (T _c) do UTEC [®] 4040, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC.....	62
Figura 5.21 -	Influência do tempo de moagem no moinho Planetário na temperatura de fusão (T _m) e temperatura de cristalização (T _c) do UTEC [®] 3040, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC.....	63
Figura 5.22 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 4040, após um ciclo de aquecimento e resfriamento.....	64
Figura 5.23 -	Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC [®] 4040 processado no moinho Attritor por 8 horas, após um ciclo de aquecimento e resfriamento.....	65
Figura 5.24 -	% de Cristalinidade x Tempo de moagem da amostra UTEC [®] 4040, processada no moinho Spex e Attritor, e a amostra UTEC [®] 3040, processada no moinho Planetário.....	67
Figura 5.25 -	Difratograma da amostra UTEC [®] 4040 processada no moinho Spex variando tempo de moagem.....	68
Figura 5.26 -	Difratograma da amostra UTEC [®] 4040 processada no moinho Attritor variando tempo de moagem.....	68

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 5.27 - Difratoograma da amostra UTEC [®] 3040 processada no moinho Planetário variando tempo de moagem.....	69
Figura 5.28 - Difratoogramas do UTEC [®] 4040, com deconvolução dos picos, processado no moinho Spex por: (a) 1 hora; (b) 4 horas; (c) 8 horas e (d) 16 horas.....	71
Figura 5.29 - Difratoogramas do UTEC [®] 4040, com deconvolução dos picos, processado no moinho Attritor por: (a) 5 horas; (b) 10 horas e (c) 15 horas.....	72
Figura 5.30 - Difratoogramas do UTEC [®] 3040, com deconvolução dos picos, processado no moinho Planetário por: (a) 1 hora; (b) 4 horas; (c) 8 horas e (d) 24 horas.....	73
Figura 5.31 - Gráfico da % da fase monoclinica do PEUAMM pelo tempo de moagem nos moinhos Spex, Attritor e Planetário.....	75
Figura 5.32 - Curva de temperatura por tempo de moagem no moinho Spex.....	76
Figura 5.33 - Curva de temperatura por tempo de moagem no moinho Attritor...	77
Figura 5.34 - Curva de temperatura por tempo de moagem no moinho Planetário.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 -	Propriedades físicas: UTEC [®] 3040, UTEC [®] 4040 e UTEC [®] 6541...	39
Tabela 4.2 -	Propriedades mecânicas: UTEC [®] 3040, UTEC [®] 4040 e UTEC [®] 6541.....	39
Tabela 4.3 -	Processos de moagem realizados.....	41
Tabela 5.1 -	Dados do DSC da amostra UTEC [®] 4040, sem moagem.....	48
Tabela 5.2 -	Entalpia de fusão (ΔH_m) e % de cristalinidade (%C) dos materiais sem moagem e processados.....	66
Tabela 5.3 -	% Fase monoclinica (pico $2\theta=19^\circ$) em relação ao tempo de moagem.....	75
Tabela 5.4 -	Concentração de Fe no PEUAMM.....	78
Tabela 5.5 -	Massa molar viscosimétrica média do polietileno de ultra alta massa molar.....	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Polietileno	17
3.1.1	Estrutura cristalina do PE	18
3.2	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM)	22
3.2.1	Características e Propriedades do PEUAMM	22
3.2.2	Processo de polimerização do PEUAMM	25
3.2.3	Processamento	26
3.2.4	Aplicações	29
3.3	Moagem de Alta Energia	30
3.3.1	Tipos de moinho	32
3.3.1.1	Moinho Attritor	32
3.3.1.2	Moinho Spex	33
3.3.1.3	Moinho Planetário	34
3.3.2	Tempo de moagem	36
3.3.3	Poder de moagem	36
3.3.4	Moagem de Alta Energia em Polímeros	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Materiais	39
4.2	Métodos	40
4.2.1	Moagem de alta energia	40
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.2.3	Microscopia Ótica (MO)	42
4.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
4.2.5	Difração de Raios X (DRX)	42
4.2.6	Fluorescência de Raios X (FRX)	43
4.2.7	Viscosidade Intrínseca	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	Caracterização do material como recebido	45
5.2	Caracterização do material processado	50
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.2.2	Microscopia Ótica (MO)	54
5.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	59
5.2.3.1	Análise da temperatura de fusão e temperatura de cristalização	59
5.2.3.2	Análise da % de cristalinidade	65
5.2.4	Difração de Raio X (DRX)	67
5.2.5	Temperaturas de moagem	75
5.2.6	Fluorescência de Raios X (FRX)	77
5.2.7	Viscosidade Intrínseca	78

SUMÁRIO

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
7	CONCLUSÃO.....	81
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

O polietileno é um polímero com diversas propriedades de interesse tecnológico. Dependendo do processo de polimerização podem-se obter polietilenos com diferentes características, entre os principais polietilenos temos: polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade, polietileno de ultra alta massa molar e polietileno de ultra baixa densidade.

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) é um polímero com cadeias lineares longas e tem uma alta densidade, e sua principal característica que o diferencia dos demais polietilenos é a ultra alta massa molar viscosimétrica média, que varia de 3×10^6 g/mol a 8×10^6 g/mol, isto é, aproximadamente dez vezes maior que a do polietileno de alta densidade.

Entre as principais propriedades do polietileno de ultra alta massa molar pode se destacar o baixo coeficiente de atrito, que é significativamente mais baixo que a do aço e da maioria dos materiais poliméricos, proporcionando aos materiais produzidos com este polímero uma autolubrificação, e tem a mais alta resistência à abrasão e ao impacto que a maioria dos termoplásticos. É resistente a uma ampla gama de produtos químicos e é um polímero biocompatível.

Devido a combinação destas propriedades este polímero, o polietileno de ultra alta massa molar, pode ser utilizado para produção de materiais para diversas áreas industriais como na mineração, na química, médica, têxtil, entre outras.

Devido a sua natureza de cadeias longas e ultra alta massa molar este polietileno tem uma alta viscosidade quando fundido, o que dificulta seu processamento por técnicas convencionais como extrusão, injeção e sopro, sendo utilizado para seu processamento principalmente a extrusão RAM e a moldagem por compressão.

A moagem de alta energia é um processo de moagem de pós no estado sólido em um moinho de bolas com uma elevada energia de processamento devido a alta frequência e velocidade das esferas de moagem. Inicialmente este processo foi desenvolvido para materiais metálicos, e posteriormente começou a ser utilizado para materiais cerâmicos, e tem produzido inúmeros materiais comerciais com propriedades singulares.

A moagem de alta energia de polímeros é um processo relativamente novo, e têm surgido trabalhos e resultados interessantes, este método causa mudanças

significativas nos materiais, como transformações de estruturas cristalinas, amorfização, formação de blendas, entre outras. Estas transformações dependem diretamente das variáveis do processo, tais como: poder de moagem, tempo de moagem e tipo de moinho.

No presente trabalho foi realizado um estudo exploratório da moagem de alta energia do polietileno de ultra alta massa molar para verificar as mudanças que este processo pode produzir tais como: mudanças morfológicas, de cristalinidade e massa molar.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a caracterização do polietileno de ultra alta massa molar processado por moagem de alta energia, utilizando os moinhos Attritor, Planetário e Spex, variando tempo e poder de moagem.

Na caracterização serão observadas as mudanças morfológicas, estruturas cristalinas, e massa molar, e como estas características se diferenciam e são influenciadas pelos parâmetros de moagem utilizados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Polietileno

Um dos polímeros mais populares no mundo é o polietileno. A fórmula química geral do polietileno é $[-CH_2-CH_2-]_n$, onde n é o grau de polimerização. A figura 3.1 ilustra a estrutura do polietileno.

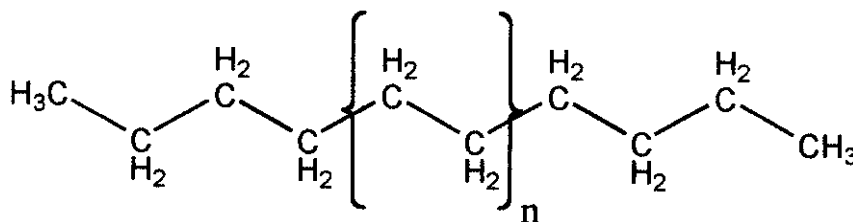


Figura 3.1 – Estrutura do Polietileno¹.

A estrutura molecular do polietileno pode ser altamente ramificada até basicamente linear, dependendo das condições de polimerização.

Os vários tipos de polietilenos podem ser classificados devido a sua estrutura, esta derivada do processo de polimerização:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE): caracterizado pela grande quantidade de ramificações longas na cadeia;
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE): apresenta cadeia linear e é altamente cristalino (aproximadamente 90%), e apresenta um baixo teor de ramificações;
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE): apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com grande quantidade de ramificações curtas, e distribuição de massa molar estreita quando comparada ao PEBD;
- Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM ou UHMWPE): cadeia essencialmente linear que atinge valores de massa molar viscosimétrica média em torno de 4×10^6 g/mol;
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE): densidade do material muito baixa devido à presença de uma maior quantidade de ramificações em relação ao PELBD².

As diferenças em relação às ramificações do PEBD, PELBD E PEUBD são ilustradas pela figura 3.2.

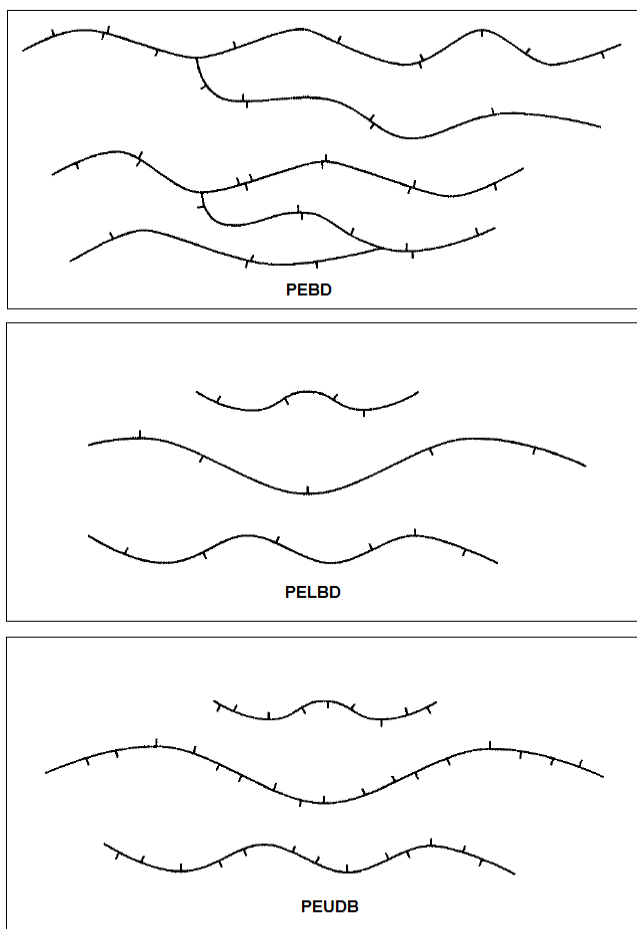


Figura 3.2 – Representação esquemática de diferentes tipos de polietilenos: PEBD, PELBD E PEUBD¹.

3.1.1 Estrutura cristalina do PE

A estrutura dos polietilenos é composta por regiões amorfas e cristalinas. A estrutura cristalina do polietileno que é comumente encontrada, a estrutura mais estável, é a ortorrômbica^{3,4}.

As dimensões de uma célula unitária ortorrômbica do polietileno são $a=7,42$ Å; $b=4,95$ Å e $c= 2,55$ Å, com ângulos de 90° entre elas^{1,4,5,6}, como ilustrado na figura 3.3.

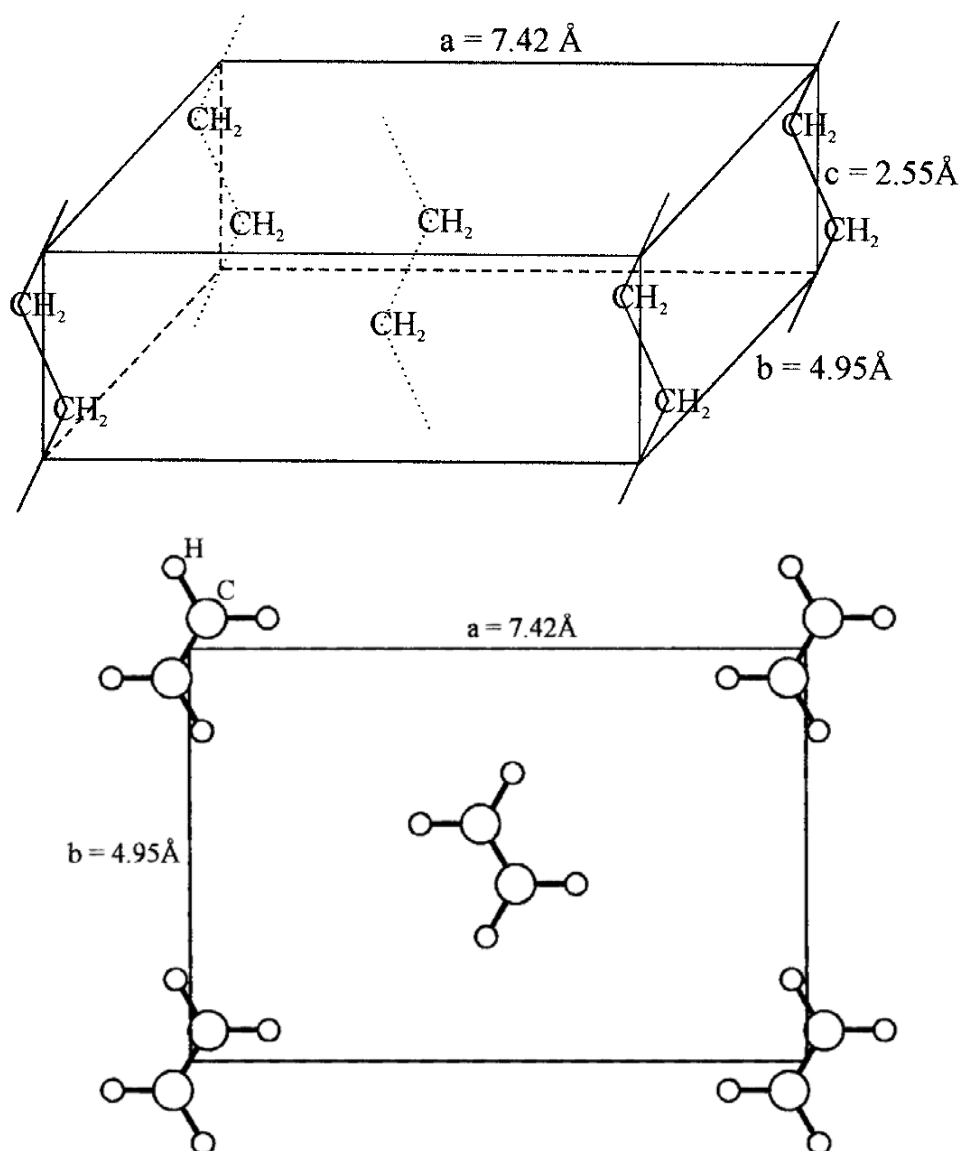


Figura 3.3 – Célula ortorrômbica do polietileno¹.

Outra estrutura cristalina metaestável que pode estar presente, em pequena quantidade, em pós de polietilenos de ultra alta massa molar polymerizados em reator devido a um processo de expansão durante polimerização, é a estrutura monoclinica¹. Joo et al.⁷ mostrou em seus experimentos que uma significativa parte da fase monoclinica é encontrada no PEUAMM também quando ele é polimerizado em temperaturas relativamente baixas.

Mas esta estrutura cristalina metaestável, a monoclinica, pode ser obtida a partir da transformação da estrutura ortorrômbica, e isto está relacionado a uma ação mecânica, como cisalhamento, estiramento, aplicação de pressão, que

promove um deslizamento de cadeias, uma pequena mudança na rede cristalina^{1,5,6,8,9}.

Um processo similar a maclagem foi descrito por Kiho et al.⁵ e Seto et al.¹⁰ como um mecanismo para a transformação da fase ortorrômica para monoclinica no polietileno. A maclagem é o resultado de deslocamentos atômicos que são produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento aplicadas (maclas de deformação) e também durante tratamentos térmicos de recozimento realizados após deformações (maclas de recozimento).

Outros autores observaram que a cristalização epitaxial do polietileno em solução diluída em substratos haletos alcalinos e também a cristalização em baixas temperaturas podem provocar a modificação da fase ortorrômica para monoclinica¹².

As dimensões da célula unitária da estrutura cristalina metaestável monoclinica são $a=8,09 \text{ \AA}$; $b=2,55 \text{ \AA}$; $c=4,79 \text{ \AA}$ e $\beta=107,9^\circ$ ^{1,5,6,11,12}, como ilustrado na figura 3.4.

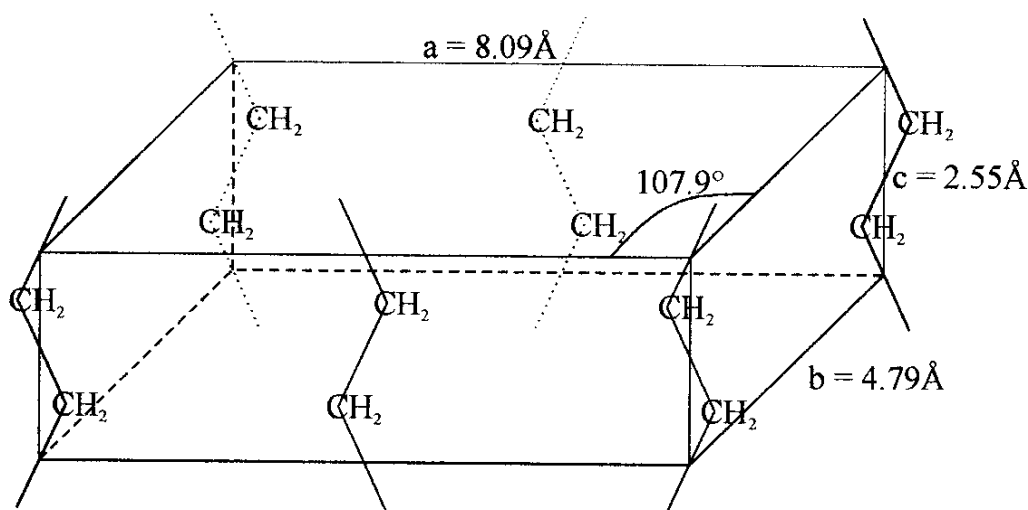


Figura 3.4 – Célula monoclinica do polietileno¹.

Uma técnica que poder ser utilizada para identificação destas duas estruturas cristalinas, ortorrômica e monoclinica, é a difração de raios x. Conforme JCPDS (International Centre for Diffraction Data) nº 11-0834 em um difratograma do PE pode-se identificar dois picos referentes a fase ortorrômica, um em aproximadamente $2\theta=21^\circ$, referente ao plano (110), e o outro em aproximadamente

$2\theta=24^\circ$, correspondente ao plano $(200)^{13}$. O pico no difratograma em aproximadamente $2\theta=19^\circ$ corresponde ao plano $(\bar{1}10)$ da fase monoclinica¹³.

A figura 3.5 mostra um típico difratograma para o polietileno linear de baixa densidade, e é possível identificar os dois picos da estrutura cristalina ortorrômbica em aproximadamente $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, e um pequeno ombro que se sobrepõem ao pico da estrutura ortorrômbica, em aproximadamente $2\theta=19^\circ$, correspondente a estrutura monoclinica.

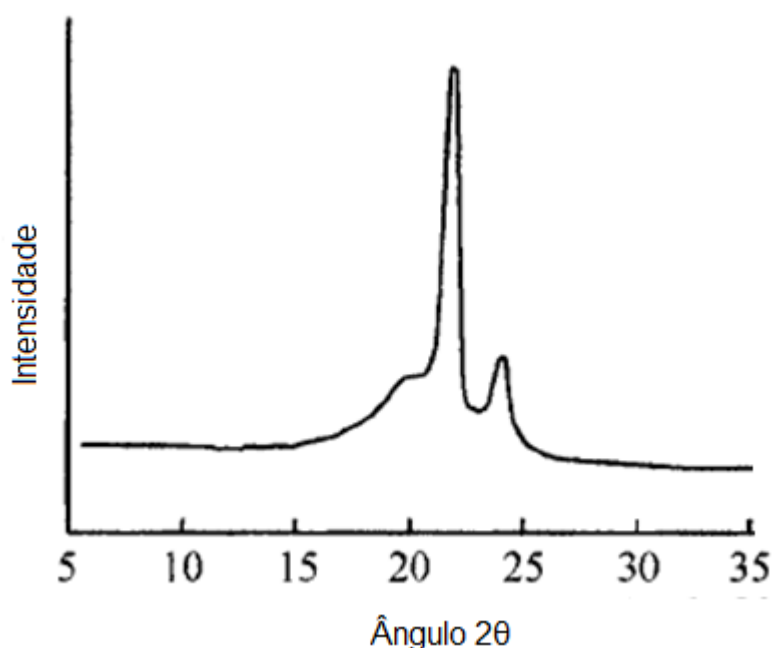


Figura 3.5 – Difratograma do PELBD¹.

Temperaturas acima de $60-70^\circ\text{C}$ provocam a reversão da fase monoclinica para a forma ortorrômbica^{1,11}.

Outra fase cristalina do polietileno também é relatada por alguns autores, a fase hexagonal, e esta forma é encontrada em polietilenos produzidos em laboratório sob condições especiais, alta temperatura e pressão. A configuração da estrutura cristalina hexagonal é mostrada na figura 3.6.

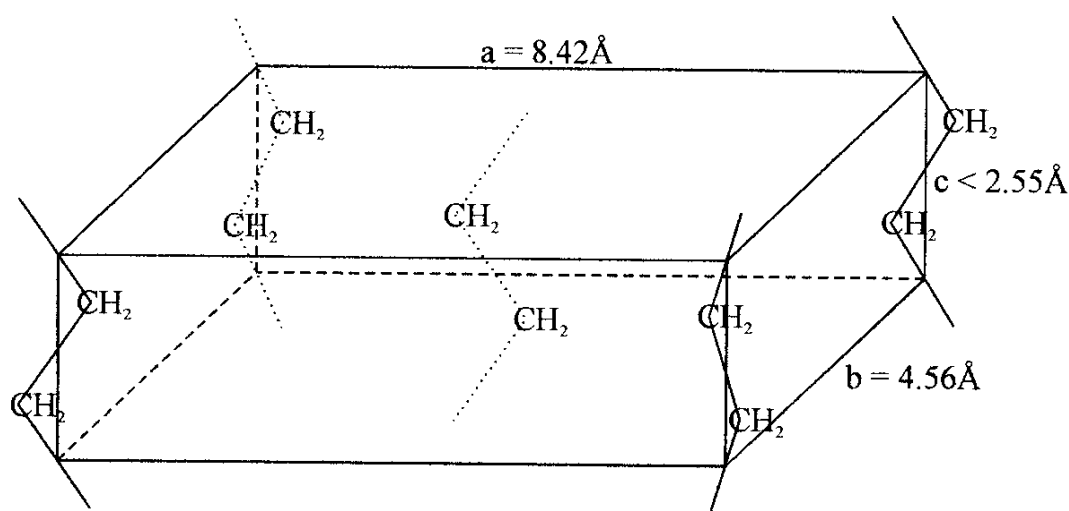


Figura 3.6 – Célula hexagonal do polietileno¹.

3.2 Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM)

3.2.1 Características e Propriedades do PEUAMM

O polietileno de ultra alta massa molar é um polietileno com densidade alta, em torno de 0,93-0,94 g/cm³, branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão de 135°C, com cristalinidade em torno de 45%, em geral^{2,14}.

O PEUAMM assemelha-se a outros polietilenos em características gerais tais como: textura, cor, peso e aparência.

A principal característica do PEUAMM é sua alta massa molar média que é de aproximadamente 4x10⁶ g/mol, comercialmente variando entre 3x10⁶ e 8x10⁶ g/mol¹⁴.

O polietileno de ultra alta massa molar é extremamente resistente a uma ampla gama de produtos químicos. O material é quase totalmente inerte o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos a temperaturas moderadas. Mesmo a temperaturas elevadas, ele resiste a vários tipos de solvente, exceto aos aromáticos, os hidrocarbonos halogenados e os oxidantes fortes, como o ácido nítrico. Testes de compatibilidade entre uma amostra do produto e o ambiente químico são fortemente recomendados para verificar o desempenho satisfatório da peça, nas mesmas condições, por um período igual ao da vida útil pretendida, a cada nova aplicação^{14,15}.

Este tipo de polietileno tem resistência à abrasão e ao impacto mais alta que a maioria dos termoplásticos, seu coeficiente de atrito é significativamente mais baixo que a do aço e da maioria dos materiais poliméricos¹⁴. As figuras 3.7, 3.8 e 3.9 mostram a comparação da resistência ao impacto, o desgaste por abrasão relativo e o coeficiente de atrito, respectivamente, do PEUAMM do fornecedor Braskem, com nome comercial UTEC®, com outros materiais.

Para o teste de desgaste por abrasão em lama é usado como referência o aço com valor 100. Para o teste de resistência ao impacto IZOD o PEUAMM não quebra, de acordo com a norma ASTM D256, impossibilitando a medida desta propriedade. Por esta razão, para este material utiliza-se a resistência ao impacto Charpy, conforme descrito na norma ISO 11542-2¹⁵.

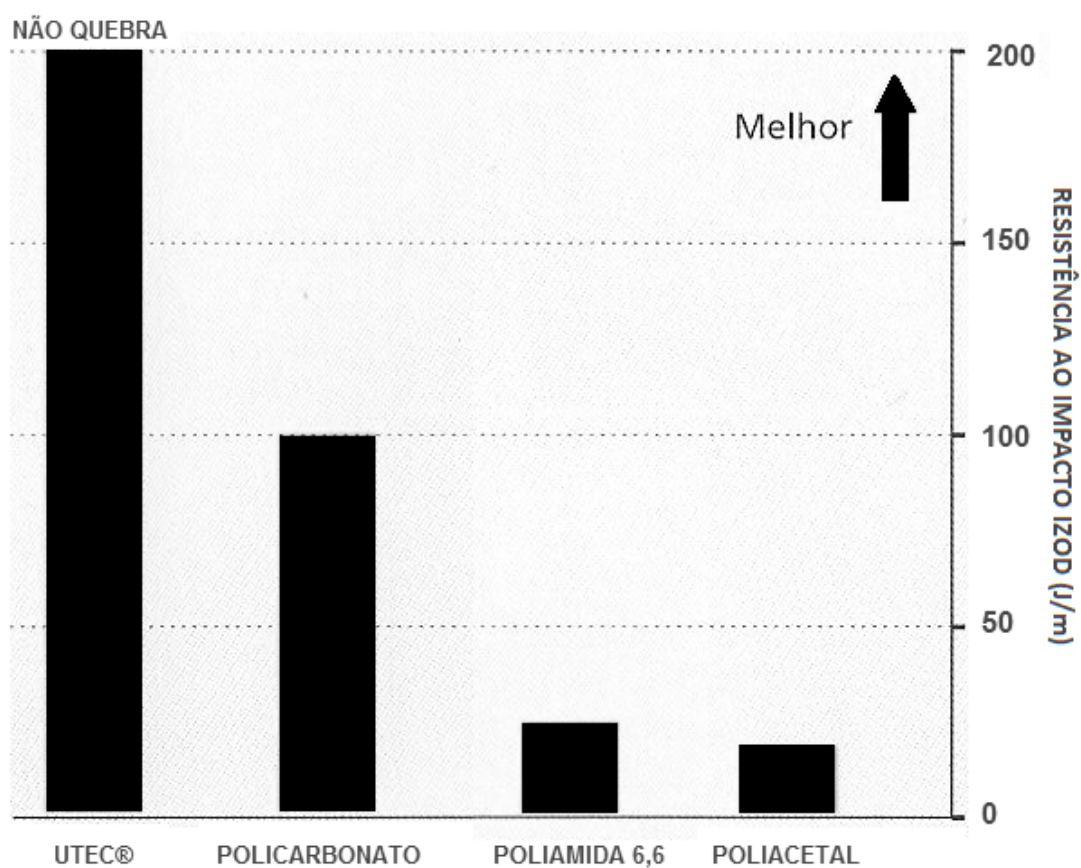


Figura 3.7 - Comparativo entre as resistências ao impacto de alguns materiais¹⁵.

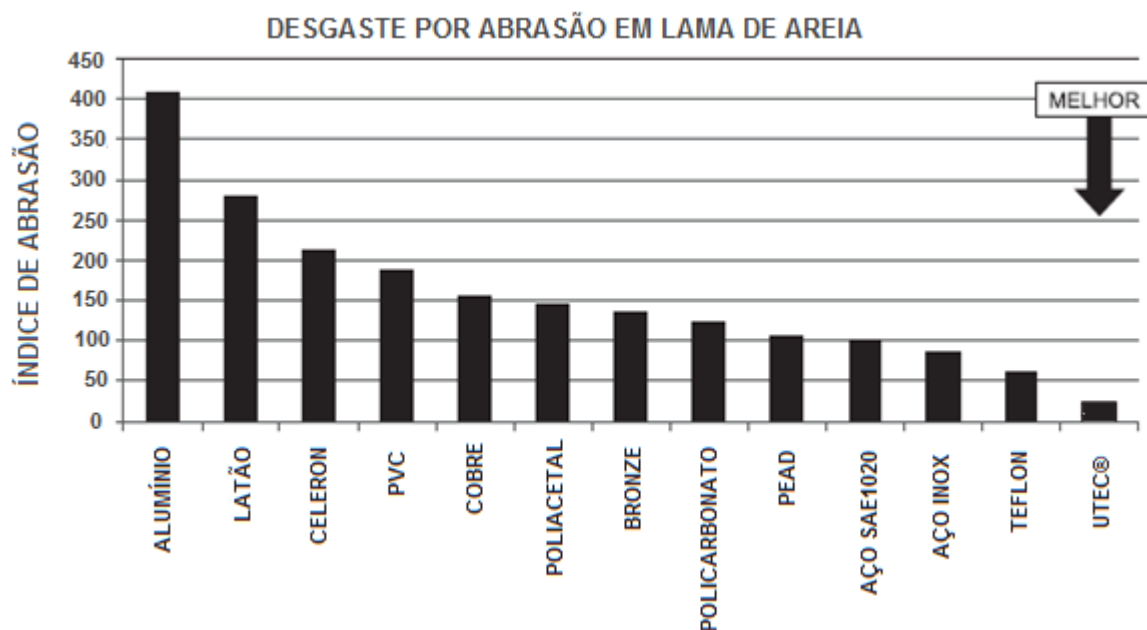
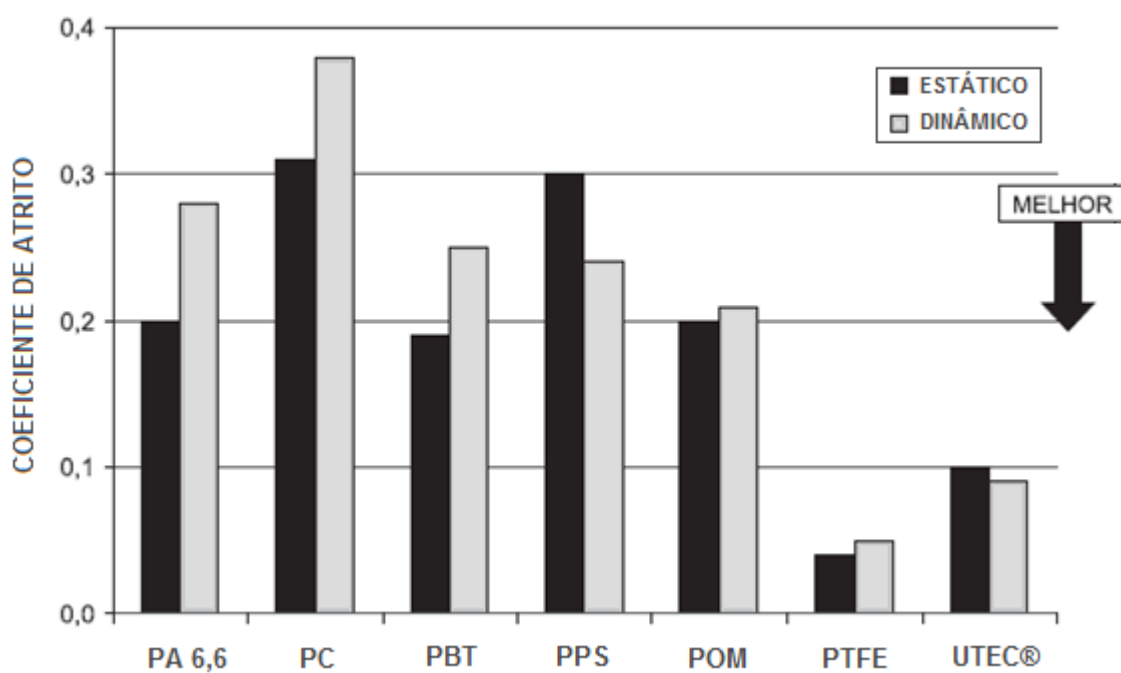


Figura 3.8 - Comparativo entre o desgaste por abrasão relativo de alguns materiais¹⁵.



3.9 - Comparativo entre os coeficientes de atrito de alguns materiais¹⁵.

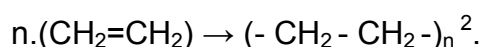
Combinado com a resistência à abrasão, o baixo coeficiente de atrito do PEUAMM produz uma autolubrificação, uma superfície não-adesiva. Os coeficientes de atrito dinâmico e estático do PEUAMM são significativamente mais baixos que a do aço e da maioria dos materiais plásticos¹⁴.

Sua longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura lhe conferem também outras propriedades, tais como: alta resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta absorção ao ruído, alta resistência ao tensofissuramento, alta resistência química, alta dureza, excelentes propriedades dielétricas^{2,4}.

Quando a massa molar média aumenta de 3×10^6 a 8×10^6 g/mol, a resistência à abrasão aumenta significativamente (aproximadamente 30%), entretanto a resistência ao impacto diminui de aproximadamente 140 para 80 kJ/m². Outras propriedades mecânicas, térmicas e físicas permanecem essencialmente constantes com a variação de massa molar média do PEUAMM¹⁴.

3.2.2 Processo de polimerização do PEUAMM

Para o processo de polimerização do PEUAMM utiliza-se o catalisador Ziegler-Natta, similar usado para o PEAD convencional. A reação de polimerização é:



Este processo pode ser em batelada ou contínuo. A maioria dos PEUAMM são produzidos pelo processo em lama, porém podem ser polimerizados por outros processos de polimerização em solução quanto pelo processo de polimerização em massa. Na polimerização um pó fino de PEUAMM é obtido².

Na polimerização do PEUAMM, no geral, 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, o Ziegler-Natta, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um triálquilalumínio².

Na polimerização em solução existe apenas uma única fase, consistindo de uma solução homogênea de monômero e polímero em um dado solvente, onde o monômero, iniciador e solvente devem ser solúveis entre si. Se após a formação do

polímero ele não é solúvel a solução, tem-se a polimerização em lama ou por precipitação, então o polímero é separado, seco e granulado para sua utilização^{16,17}.

Na polimerização em massa o agente diluente é o próprio monômero liquefeito sob pressão, ao monômero é adicionado o iniciador, ocorre em meio homogêneo e não há formação de subprodutos, e o produto final é livre de impurezas^{16,17}.

3.2.3 Processamento

Pela sua alta viscosidade não é possível processar o PEUAMM por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão, em função disso ele requer técnicas especiais de processamento como moldagem por compressão a quente e extrusão RAM (extrusão acionada por um pistão hidráulico)^{14,15}.

Na extrusão RAM a matéria prima em pó é alimentada sucessivamente na máquina através de um funil e compactada por um êmbolo. Os movimentos do êmbolo, assim como sua amplitude e frequência, são proporcionados por um sistema hidráulico de alta pressão. O material compactado é empurrado ao longo da matriz aquecida, com temperatura entre 180 e 200°C, cuja seção interna determina a forma final do perfil. A taxa de produção é determinada pelo comprimento da zona aquecida da matriz, pelo curso e periodicidade dos movimentos do êmbolo. Os fatores determinantes de produtividade e da qualidade do extrudado são a potência do sistema hidráulico, capacidade das resistências elétricas, comprimento da zona aquecida da matriz e principalmente a resistência dos componentes mecânicos envolvidos na construção da extrusora¹⁸.

A disposição básica de uma extrusora RAM pode ser vertical ou horizontal. Na montagem vertical, a alimentação da matéria prima é mais uniforme e tende a proporcionar um produto de melhor qualidade, a extrusora horizontal permite a obtenção de peças mais longas¹⁸. A figura 3.10 é a ilustração de uma extrusora RAM montagem vertical, e a figura 3.11 mostra uma extrusora RAM montagem horizontal, onde se pode observar o funil de alimentação e o êmbolo que irá empurrar o polímero até a matriz. A figura 3.12 mostra uma extrusora RAM em escala industrial, montagem horizontal.

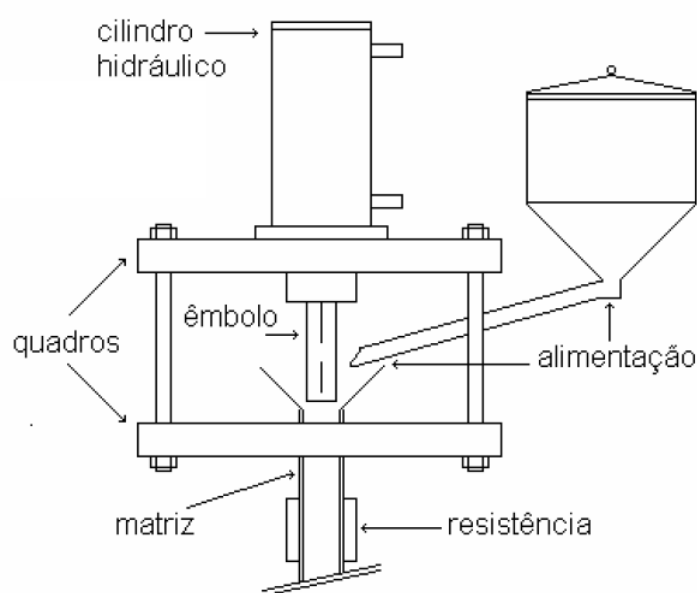


Figura 3.10 – Extrusora RAM, montagem vertical¹⁸.

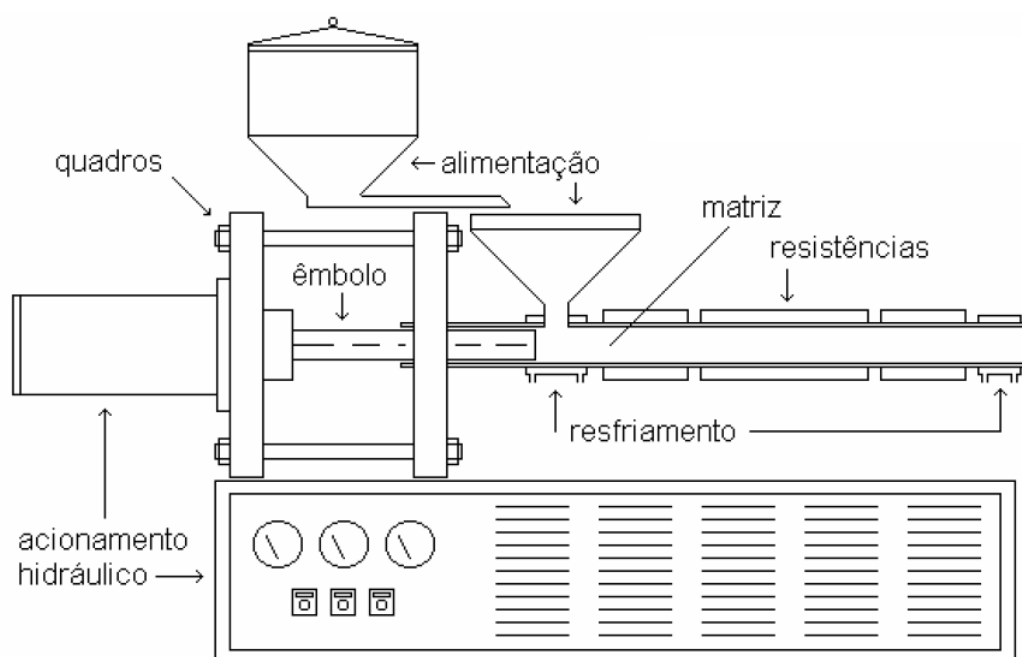


Figura 3.11 – Extrusora RAM, montagem horizontal¹⁸.



Figura 3.12 – Extrusora RAM industrial¹⁹.

Na moldagem por compressão a massa do polímero pré-aquecido, que pode estar na forma de folha ou grânulos ou pó, é colocada no molde. O molde é aquecido e resfriado o suficiente para causar a fusão e a solidificação do polímero, e em uma velocidade satisfatória para que o material flua, mesmo com sua alta viscosidade. A pressão hidráulica é aplicada sobre a placa superior ou inferior empurrando os moldes juntos²⁰. A figura 3.13 ilustra o processo de moldagem por compressão, onde a parte superior do molde desce e comprime o polímero, a pressão aplicada e o calor amolecem o material e o plástico é forçado a encher a cavidade do molde.

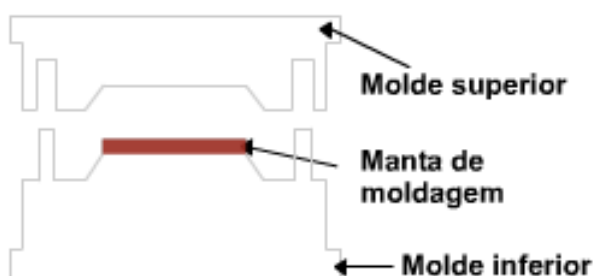


Figura 3.13 – Processo de moldagem por compressão²¹.

Chapas e tarugos semi-acabados obtidos na moldagem por compressão podem ser trabalhados de forma a atender a diversas aplicações, utilizando as

mesmas técnicas de usinagem usadas em madeira ou metal. Para perfis longos e homogêneos utiliza-se a extrusão RAM, a moldagem por compressão não é adequada para a produção de peças contínuas e compridas, tais como tubos, barras ou perfis¹⁵.

Além dessas duas principais técnicas de processamento, o PEUAMM pode ser transformado em fibras pelo processo *gel-spinning*, sinterizadas em partes porosas para produção de filtros ou calandras para a produção de separadores de bateria¹⁵.

No processo de *gel-spinning* as moléculas são dissolvidas num solvente e em seguida, o material resultante, passando por pequenos orifícios, é fiado através de uma fieira, sucessivamente a solução é solidificada, resultando em uma fibra com alta resistência, estas fibras são muito utilizadas em linhas de pesca^{15,22}.

3.2.4 Aplicações

Pela combinação de suas propriedades este polietileno é utilizado nas indústrias de:

- mineração/cimenteiras: revestimentos de silos, misturadores, mancais, tubos, calhas;
- química: tubos, filtros, bombas, válvulas, misturadores;
- alimentícia: bombas, guias para linhas de embalagem, roletes, bicos de enchimento;
- bebidas: guias de correntes, perfis, curvas, roscas, guias, buchas;
- papel e celulose: tampas de caixa de sucção, régua, perfis, transporte de toras;
- têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído;
- portuária: defensas marítimas;
- eletroeletrônica: “pallets” da linha de produção, berços e dispositivos;
- médica: implantes ortopédicos e instrumentos cirúrgicos^{1,14}.

3.3 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pós no estado sólido, com repetidos processos de soldagem e fratura das partículas do pó em um moinho de bolas cuja energia de processamento é superior aos moinhos de bolas convencionais²³.

Esta técnica foi desenvolvida por volta de 1966 por Benjamin e seus colaboradores no Laboratório de Pesquisa Inco Paul D. Merica com o objetivo de produzir superligas de níquel endurecidas por dispersão de óxidos para aplicações na indústria aeroespacial²⁴.

Resumindo ocorrem dois processos simultâneos durante a moagem de alta energia de materiais metálicos e cerâmicos, que é a soldagem a frio e a fratura dos pós durante as colisões, isto é demonstrado pela figura 3.14 que mostra o gráfico de tamanho de partícula por tempo de moagem da mistura de níquel e tântalo, no início há predominância da soldagem dos pós com o aumento de tamanho e depois a fratura.

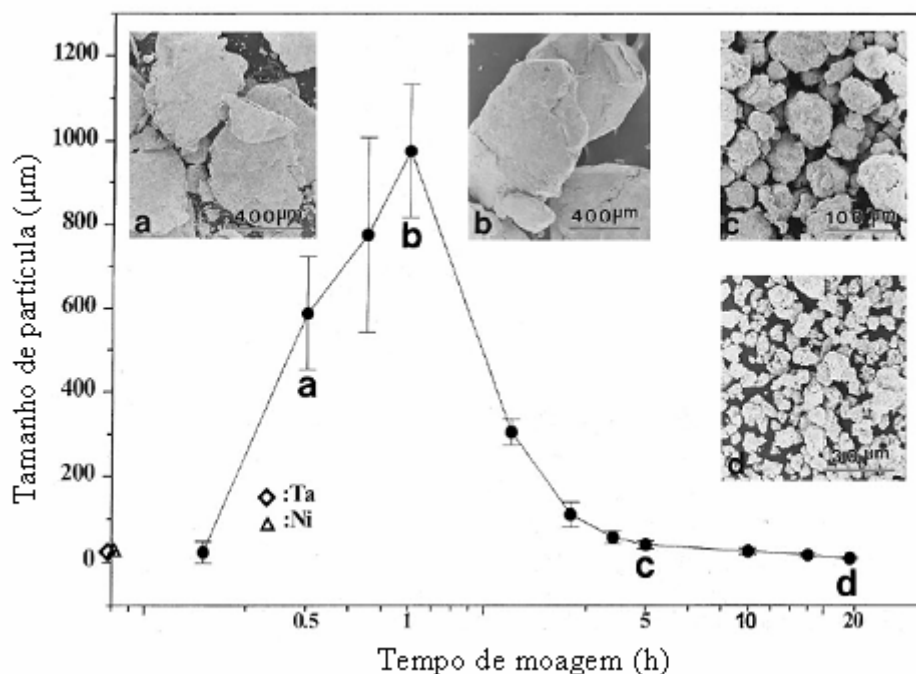


Figura 3.14 - Distribuição de tamanho de partícula estreita causada pela tendência de pequenas partículas se soldarem e partículas grandes fraturarem²³.

Em função da alta energia as diferentes características que podem ser obtidas por este processo são:

- homogênea dispersão de partículas na segunda fase;
- aumento do limite de solubilidade;
- refinamento da matriz da microestrutura em escalas nanométricas;
- síntese de fases cristalinas;
- síntese de fases amorfas;
- possibilidade de ligações de fases com difíceis ligações;
- indução de reações químicas à baixa temperatura²⁵.

O processo de moagem por alta energia se destaca por sua versatilidade, simplicidade de processo e baixo custo de equipamento, mas as principais desvantagens do processo são a possibilidade de ocorrência de contaminação, que pode ser ocasionada pela atmosfera de moagem ou pelos utensílios utilizados, e o elevado ruído durante o processamento. Para minimizar estes problemas pode ser usada atmosfera controlada, e para o elevado ruído a utilização de equipamentos como câmara anti-ruído ou instalação do equipamento em local isolado²⁶.

Durante a moagem vários parâmetros terão um efeito na constituição final do pó, são estes parâmetros:

- tipo de moinho usado;
- frasco de moagem;
- velocidade de moagem;
- tempo de moagem;
- tipo, tamanho, e distribuição de tamanho da moagem média;
- razão de massa da bola de moagem e pó;
- quantidade preenchida do frasco;
- atmosfera de moagem;
- processo de controle;
- temperatura de moagem²³.

A energia cinética das bolas é mais alta quanto maior é a velocidade e a massa da bola. O tamanho, distribuição de tamanho e o número de bolas devem ser escolhidos para alcançar a eficiência de aplicação da energia dentro do recipiente de moagem. Se o empacotamento das bolas for alto menor é o caminho livre para as bolas, mas se empacotamento for baixo menor é a frequência de colisões²³.

Os principais tipos de moinhos de alta energia comerciais existentes são o Attritor, Planetário e o vibratório conhecido comercialmente por Spex.

3.3.1 Tipos de moinho

3.3.1.1 Moinho Attritor

O moinho Attritor consiste em um processo de movimentação de esferas, em um frasco, por meio de uma haste giratória com braços transversais. Pela sua maior capacidade entre os moinhos de alta energia existentes, o moinho Attritor é usado industrialmente. A figura 3.15 mostra um moinho Attritor de laboratório, e a figura 3.16 mostra uma produção industrial com o moinho Attritor. A ação deste moinho se dá pelo impacto e cisalhamento entre o pó e as bolas. A temperatura pode ser controlada por meio de refrigeração com água^{23,27,28}.



Figura 3.15 – Moinho Attritor de laboratório²⁹.



Figura 3.16 - Produção comercial com moinhos do tipo Attritor²⁹.

3.3.1.2 Moinho Spex

O moinho Spex consiste em um sistema mecânico que oscila um frasco de moagem em movimentos circulares e o agita tridimensionalmente de modo simultâneo. É produzido comercialmente e tem capacidade de processamento pequena, porém a energia de moagem aplicada é elevada devido à alta frequência e velocidade de impacto. A atmosfera pode ser controlada vedando a câmara de moagem²³. A figura 3.17 mostra esquematicamente a movimentação do frasco de moagem deste tipo de moinho, e a figura 3.18 mostra um modelo de moinho Spex.

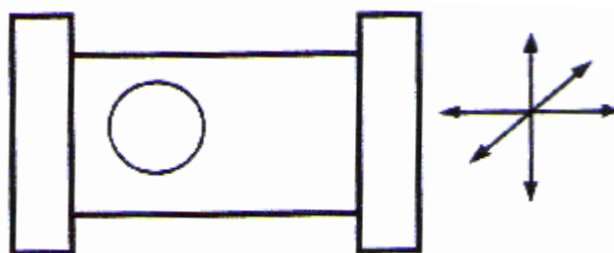


Figura 3.17 - Representação esquemática do moinho do tipo vibratório Spex²⁶.



Figura 3.18 - Moinho Spex³⁰.

O moinho Spex é o mais utilizado em trabalhos de pesquisa em moagem de alta energia. Este tipo de moinho consiste de jarros de moagem, que são recipientes cilíndricos de aço ferramenta que conseguem moer até aproximadamente 20 g de pó por vez, e como dito anteriormente, consistem de um frasco, contendo a amostra e as bolas de moagem, apoiado por uma haste que oscila tridimensionalmente em uma alta frequência²⁶.

3.3.1.3 Moinho Planetário

O moinho Planetário consiste em frascos de moagem que apresentam movimentos de rotação e translação simultaneamente. Os frascos de moagem, os corpos moedores e o material são submetidos a uma força centrífuga que junto com a rotação promovem a moagem semelhante ao um moinho de bolas convencional, mas com muito mais intensidade e velocidade. Há moinhos Planetários com 1, 2 e 4 jarros^{23,26}.

As figuras 3.19 e 3.29 mostram, respectivamente, um moinho Planetário de 4 jarros e uma representação esquemática do moinho Planetário.

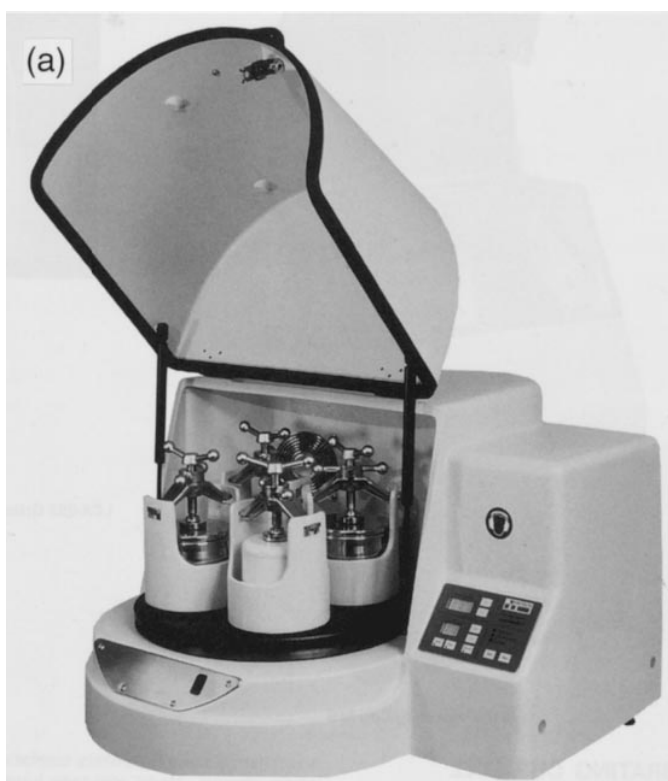


Figura 3.19 - Moinho Planetário com 4 jarros²³.

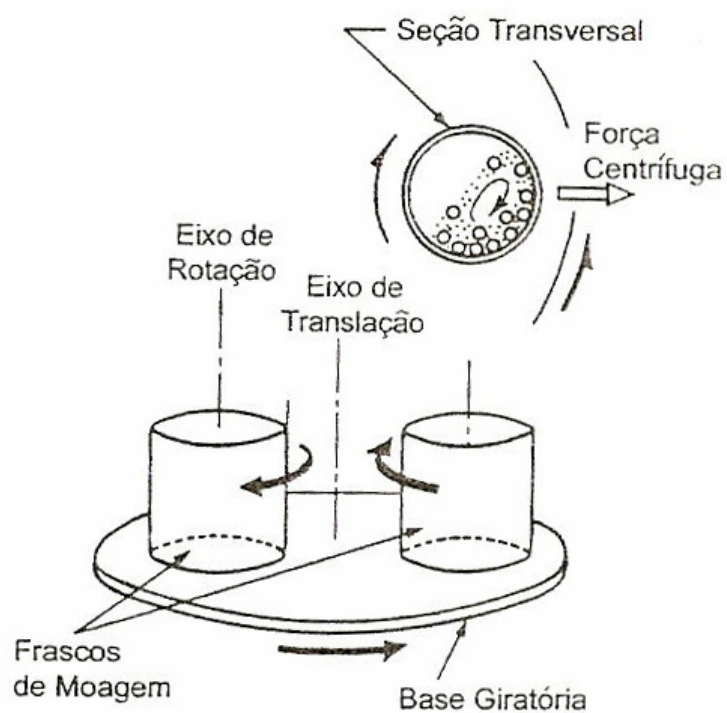


Figura 3.20 - Representação esquemática do funcionamento do moinho Planetário³¹.

Dos moinhos de laboratório os mais usados são o Planetário e o Spex, e eles tem menor capacidade volumétrica, mas oferecem as mais altas velocidades

das bolas. Dos três moinhos, em relação a energia de processamento, o Spex é o mais energético, seguido pelo Attritor, e o menos energético é o Planetário ²⁷.

3.3.2 Tempo de Moagem

Um dos principais parâmetros da moagem de alta energia é o tempo de moagem. O tempo é escolhido como uma maneira de alcançar uma etapa estável entre a soldagem a frio e a fratura das partículas do pó²³.

O tempo depende muito de outras variáveis como o tipo de moinho, energia de moagem, poder de moagem e a temperatura de moagem. Para a melhor moagem das amostras deve-se escolher a perfeita combinação destes parâmetros, e na maioria das vezes não é o maior tempo de moagem que atingirá os resultados desejados²³.

3.3.3 Poder de Moagem

O poder de moagem seria a razão da massa da bola de moagem pela massa do pó do material a ser utilizado, e é também um significativo parâmetro de moagem. A razão pode ter valores baixos como 1:1 até valores altos como 220:1. Para moinhos de baixa capacidade, como o Spex, o poder de moagem mais usado é o 10:1 e para moinhos de alta capacidade, como o Attritor, o poder de moagem mais usado varia de 50:1 até 100:1²³.

A razão da massa da bola de moagem e pó tem efeito bastante significativo no tempo requerido para alcançar os resultados desejados. Na maioria das vezes quanto mais alto o poder de moagem, um tempo mais curto é requerido, porque com um aumento da razão massa da bola e pó o número de colisões por unidade de tempo aumenta consequentemente mais energia é transferida as partículas de pó, assim a moagem ocorre mais rapidamente²³.

3.3.4 Moagem de Alta Energia em Polímeros

A moagem de alta energia em polímeros é um processo relativamente novo, iniciou em 1988 por Shaw e co-autores com um trabalho com moagem de poliamida,

mais tarde outros materiais poliméricos foram estudados, como o PE, ABS, PP, PS, entre outros^{32,33,34,35,36,37,38}.

Outros estudos realizados com moagem de alta energia de polímeros mostram as mudanças da estrutura e propriedades, mas não explicam, de maneira sistemática, mudanças físico-químicas moleculares que ocorrem como resultado da moagem³².

Inicialmente os pesquisadores acreditavam que a moagem de alta energia poderia causar degradação do polímero devido a contínua quebra das longas cadeias, causando um número resultante de cadeias pequenas sem nenhuma propriedade física útil, teria baixa difusividade dos polímeros resultando em uma incapacidade para recombinar as partículas resultantes e formar um componente sólido e somente seriam possíveis poucas combinações de ligas poliméricas³⁷.

Mas pelas pesquisas nesta área verificou-se que o processo de MA de polímeros pode resultar em degradação da cadeia, mas preferencialmente resulta em novas ligações formadas, quando ocorre cisão da cadeia ou abstração de hidrogênio formam-se radicais livres que promovem reações entre cadeias, assim não ocorre, preferencialmente, diminuição de massa molar^{32,37}.

A moagem de alta energia tem profundo efeito nas propriedades, no alinhamento e no desenvolvimento da estrutura molecular dos materiais poliméricos. Polímeros processados por moagem de alta energia podem apresentar melhores propriedades mecânicas e um aumento da processabilidade^{32,33,34,36,38,39}.

Na moagem de alta energia pode ocorrer ramificação de cadeias, alteração de massa molecular, formação de ligações cruzadas, quebra de ligações cruzadas, formação de redes, mudanças superficiais, mudança na cristalinidade, pode ser usada também para incorporar aditivos e plasticizantes e formar blendas poliméricas^{32,33,34,39}.

A formação de blendas poliméricas por moagem de alta energia é possível até para polímeros incompatíveis, isto ocorre porque ocorre diminuição da mobilidade das cadeias com a moagem, então a possibilidade de separação de fase é virtualmente reduzida, ocorre um íntimo contato entre os polímeros como resultado das colisões de alta energia bola-amostra. A moagem pode resultar em ilimitado número de combinações de blendas que são normalmente termodinamicamente imiscíveis^{33,34,36,40,41,42}.

Problemas como a degradação térmica devido ao aquecimento excessivo e dificuldade de remoção de solventes das blendas poliméricas formadas por métodos convencionais seriam superados pela moagem de alta energia, sendo então um método viável^{35,43}.

Podem-se ter diferentes resultados com a moagem de alta energia de polímeros dependendo de diversos fatores como: tipo de polímero, tempo de moagem, temperatura de moagem, atmosfera de moagem, tipo de moinho, velocidade de moagem, razão massa das esferas por massa do pó polimérico, entre outros.

Shaw³⁷, precursor nos estudos da moagem de alta energia em polímeros, obteve após moagem da poliamida maior dureza e resistência à compressão e ao impacto, e menor ductilidade, e um aumento da massa molar do ABS moído. Font^{33,34,35} avaliou os efeitos da moagem de alta energia do PBT, PET e PC, e observou a amorfização das estruturas cristalinas destes polímeros.

Em seus estudos, Cabral³⁹ confirmou que a moagem de alta energia pode ser usada para incorporar aditivos, plasticizantes em polímeros, como formar blendas no estado sólido sem uso de solventes.

Outros autores, como Ishida⁴⁴, Castricum⁴⁵ e Barbosa⁴⁶, observaram mudança da estrutura cristalina do polietileno de ortorrômbica para a estrutura metaestável monoclínica.

Não se pode dizer que foi encontrado propriedades de interesse tecnológico em todos os polímeros processados por moagem de alta energia, mas como esta nova área está começando a ganhar adeptos pelo mundo, é provável que comece a ser um potencial processo para materiais de engenharia existentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os polietilenos utilizados foram fornecidos pela Empresa Braskem S/A (Camaçari-BA). Foram utilizados os polietilenos de ultra alta massa molar com nomes comerciais UTEC[®] 3040, UTEC[®] 4040, UTEC[®] 6541 com massa molar média de 3, 4,5 e 8×10^6 g/mol, respectivamente.

As tabelas 4.1 e 4.2 mostram algumas propriedades dos PEUAMM utilizados neste trabalho, o UTEC[®] 3040, UTEC[®] 4040 E UTEC[®] 6541, todos produzidos pela Empresa Braskem.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas: UTEC[®] 3040, UTEC[®] 4040 e UTEC[®] 6541⁴⁷.

Propriedades Físicas	Método	Unidades	UTEC [®] 3040	UTEC [®] 4040	UTEC [®] 6541
Viscosidade Intrínseca	ASTM D 4020	dL/g	14	19	28
Massa Molar Média	Interno	g/mol	$3,0 \times 10^6$	$4,50 \times 10^6$	$8,0 \times 10^6$
Densidade	ASTM D 792	g/cm ³	0,925	0,925	0,925
Densidade Aparente	ASTM D 1895	g/cm ³	0,45	0,45	0,45
Tamanho Médio de Partícula Dp50	ASTM D 1921	µm	190	190	130
Absorção de Água	ASTM D 570	%	0,01	0,01	0,01

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas: UTEC[®] 3040, UTEC[®] 4040 e UTEC[®] 6541⁴⁷.

Propriedades Mecânicas	Método	Unidades	UTEC [®] 3040	UTEC [®] 4040	UTEC [®] 6541
Resistência ao Impacto Izod	ASTM D 256	J/m	Não fratura	Não fratura	Não fratura
Resistência ao Impacto Charpy*	ISO 11542-2	KJ/m ²	> 180	> 130	> 100
Dureza	ASTM D 2240	Shore D	64	64	64
	ISO 868				
Dureza (após 15 s)	ASTM D 2240	Shore D	57	58	59
	ISO 868				
Resistência à Tração no Escoamento	ASTM D 638	MPa	≥ 17	≥ 17	≥ 17
	ISO 527				
Resistência à Tração na Ruptura	ASTM D 638	MPa	> 30	> 30	> 30
	ISO 527				

* Determinado com corpos de prova de duplo entalhe de 14° de acordo com a norma ISO 11542-2.

4.2 Métodos

4.2.1 Moagem de alta energia

Foram utilizados os moinhos Spex, Attritor e Planetário que se encontram instalados no Laboratório de Moagem de Alta Energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), e no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

O moinho Spex é da marca SPEX CertPrep e modelo Mixer/Mill, o moinho Attritor é da marca Union Process e modelo 01HD, e o moinho Planetário é da marca Fritsch e modelo Pulverisette 6 para um único frasco de moagem.

Os polímeros UTEC[®] 3040 e UTEC[®] 6541 foram misturados na proporção 50%/50% em massa e processados no moinho Attritor por 5, 10 e 15 horas. A mistura também foi processada no moinho Spex por 1, 4, 8 e 16 horas.

O polietileno UTEC[®] 4040 foi processado no moinho Attritor por 5, 8, 10 e 15 horas, e no moinho Spex por 1, 4, 8 e 16 horas.

A massa de material utilizada no moinho Attritor e Spex foi de, respectivamente, 50 e 2,98 g, e o poder de moagem de 40:1 e 7:1

O UTEC[®] 3040 foi processado no moinho Planetário por 8 horas com poder de moagem variado: 20:1; 10:1; 7,5:1 e 5:1, e processado por 1, 2, 4, 16 e 24 horas com poder de moagem de 20:1.

A massa do polímero utilizada no moinho Planetário foi de 20,25; 40,5; 54 e 81 g, dependendo do poder de moagem utilizado.

Durante a moagem no moinho Attritor foi utilizada a refrigeração com água.

Estes tempos e poder de moagem foram escolhidos de maneira a realizar uma primeira investigação exploratória da moagem do PEUAMM.

A tabela 4.3 mostra o resumo dos processos de moagem realizados.

Tabela 4.3 – Processos de moagem realizados.

Polímeros	Moinho	Tempo de moagem (h)	Poder de moagem	Massa do polímero (g)	Jarro de moagem	Bolas de moagem
UTEC® 4040	Spex	1	7:1	2,98	Aço 52100	Aço SAE 52100: 2 unidades de ½" + 4 unidades de ¼"
UTEC® 4040		4				
UTEC® 4040		8				
UTEC® 4040		16				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		1				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		4				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		8				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		16				
UTEC® 4040	Attritor	5	40:1	50	Aço Inox AISI 304	Aço SAE 52100: 2 kg de bolas de ¼"
UTEC® 4040		8				
UTEC® 4040		10				
UTEC® 4040		15				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		5				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		10				
50% UTEC® 3040/ 50% UTEC® 6541		15				
UTEC® 3040	Planetário	8	20:1	20,25	Aço Inox AISI 304	Aço Inox AISI 304: 10 mm
UTEC® 3040		8	10:1	40,5		
UTEC® 3040		8	7,5:1	54		
UTEC® 3040		8	5:1	81		
UTEC® 3040		1	20:1	20,25		
UTEC® 3040		2				
UTEC® 3040		4				
UTEC® 3040		16				
UTEC® 3040		24				

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise dos polietilenos UTEC[®] sem moagem e processados foi realizada por um equipamento de microscopia eletrônica de varredura da marca Shimadzu, modelo SS 550, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa. As imagens foram obtidas por elétrons secundários.

Para a preparação da amostra foi colocada uma fita de carbono no porta-amostra, previamente polido, e depositado o pó, e em seguida sobre as amostras foi vaporizada uma fina camada de ouro (ouro 24 K/ouro paládio).

4.2.3 Microscopia Ótica (MO)

As amostras de polietilenos de ultra alta massa molar sem moagem e processadas nos moinhos foram caracterizadas em um microscópio ótico da marca Olympus e modelo BX51, instalado no Laboratório de Microscopia Ótica do Departamento de Engenharia de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Foi utilizada luz refletida em campo escuro.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os polietilenos de ultra alta massa molar sem moagem e os processados nos moinhos Spex, Attritor e Planetário foram analisados no DSC marca Shimadzu modelo DSC-60, instalado no Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia do Departamento de Engenharia de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os produtos de moagem e as amostras sem moagem foram aquecidos a partir da temperatura ambiente até 200°C, a uma taxa de 10 °C/min, e permanecendo por 5 min em 200°C. Depois resfriadas até temperatura ambiente a uma taxa de 5 °C/min, as amostras processadas no Spex e Attritor foram aquecidas e resfriadas nas mesmas condições mais duas vezes.

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

As amostras processadas e sem moagem foram analisadas por um equipamento de difração de raios x da marca SHIMADZU modelo XRD 6000, instalado no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A deconvolução dos picos dos difratogramas de raio x das amostras processadas e sem moagem foi realizada utilizando-se função Gaussiana feita pelo software *PeakFit® (Trial Version)* da *Systat Software Inc (SygmaPlot®)*.

A análise de difração de raios x foi utilizado para identificar os picos das estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclinica.

4.2.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras processadas nos moinhos Spex e Attritor foram analisadas por um espectrômetro de fluorescência de raios x, no laboratório da Empresa Braskem S/A no equipamento da marca Bruker AXS e modelo S4 Explorer, e no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no equipamento da marca Shimadzu e modelo EDX 700.

4.2.7 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca dos UTEC[®] sem moagem e processados no Spex e Attritor foi medida no laboratório da Empresa Braskem S/A, em Camaçari (BA), de acordo com a norma ASTM D4020-01a⁴⁸.

Para medir a viscosidade intrínseca o PEUAMM é dissolvido em decalina (0,02g/100mL) a 150°C e, em seguida, é realizada a medida da viscosidade relativa a 135°C em um viscosímetro Ubbelohde, e utilizada as equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

$$\text{Viscosidade relativa} = \square_R = (t_S - k/t_S)/(t_0 - k/t_0) \quad (\text{equação 4.1})$$

$$\text{Viscosidade específica} = \square_{SP} = \square_R - 1 \quad (\text{equação 4.2})$$

$$\text{Viscosidade reduzida} = \square_{RED} = \square_{SP}/C \quad (\text{equação 4.3})$$

$$\text{Viscosidade intrínseca} = [\square] = [2.\square_{SP} - 2 \ln(\square_R)]^{1/2}/C \quad (\text{equação 4.4})$$

onde:

k = constante de energia cinética para o viscosímetro utilizado;

t_S = tempo de fluxo da solução a 135°C, em s;

t₀ = tempo de fluxo do solvente puro a 135°C, em s;

C = concentração⁴⁸.

E a partir da medida de viscosidade intrínseca é calculada a massa molar viscosimétrica média do PEUAMM conforme a equação 4.5⁴⁸.

$$\text{Massa molar viscosimétrica média} = 5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,37} \quad (\text{equação 4.5})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material como recebido

Foi realizada a caracterização dos polietilenos de ultra alta massa molar, como recebidos pela Braskem, por várias técnicas, as principais são: microscopias de varredura, calorimetria exploratória diferencial e difração de raios x.

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as micrografias por microscopia eletrônica de varredura dos polietilenos de ultra alta massa molar fornecidos pela Braskem, UTEC[®] 3040, UTEC[®] 4040 e UTEC[®] 6541.

As microestruturas do material sem moagem são semelhantes às encontradas na literatura^{49,50,51}, onde, em função do processo de polimerização, são obtidas partículas de superfícies bastante irregulares, compostas por aglomerações de pequenas partículas, algumas unidas por minúsculas fibrilas como mostrado na figura 5.1c.

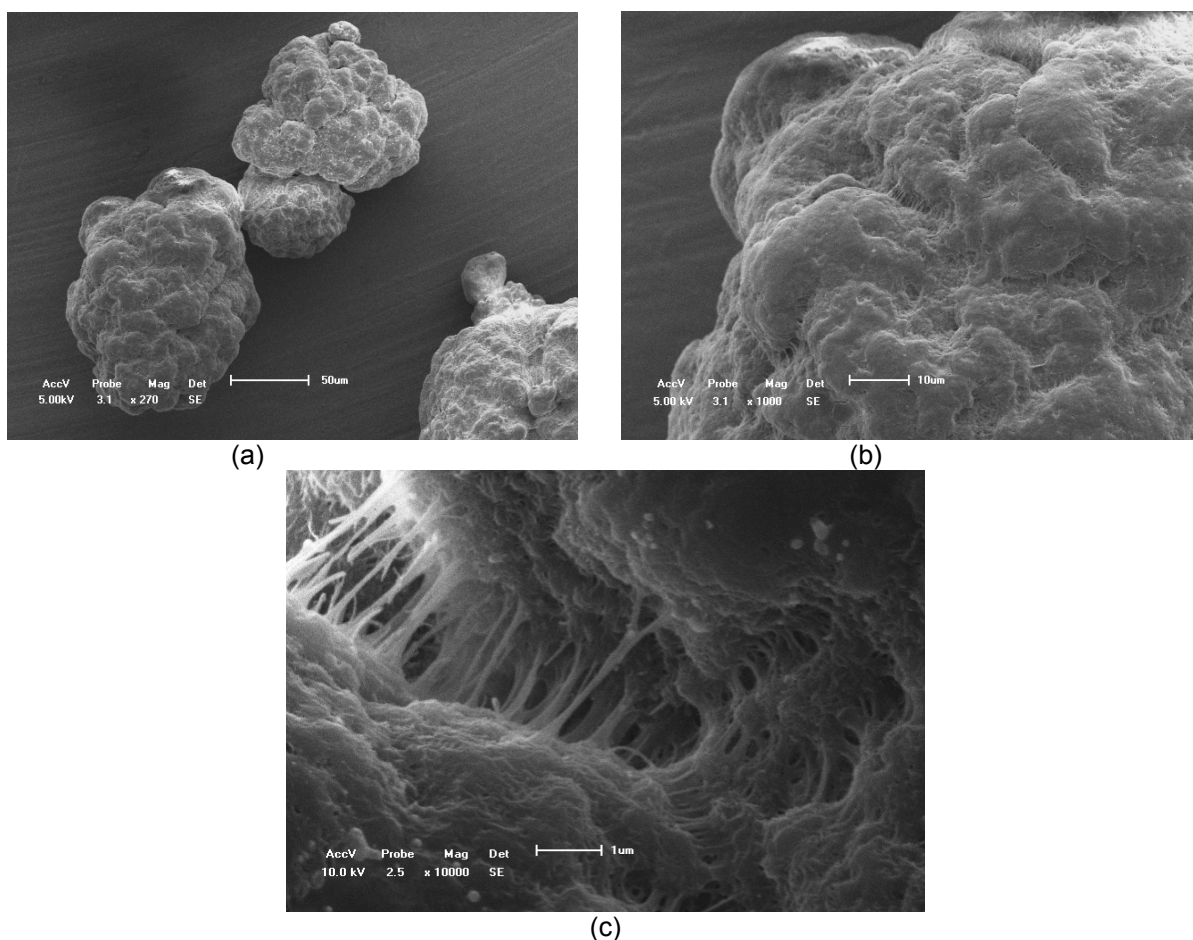


Figura 5.1 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC[®] 3040 sem moagem: (a) vista geral das partículas; (b) detalhe da superfície das partículas; (c) detalhes de fibrilas nas partículas de PEUAMM.

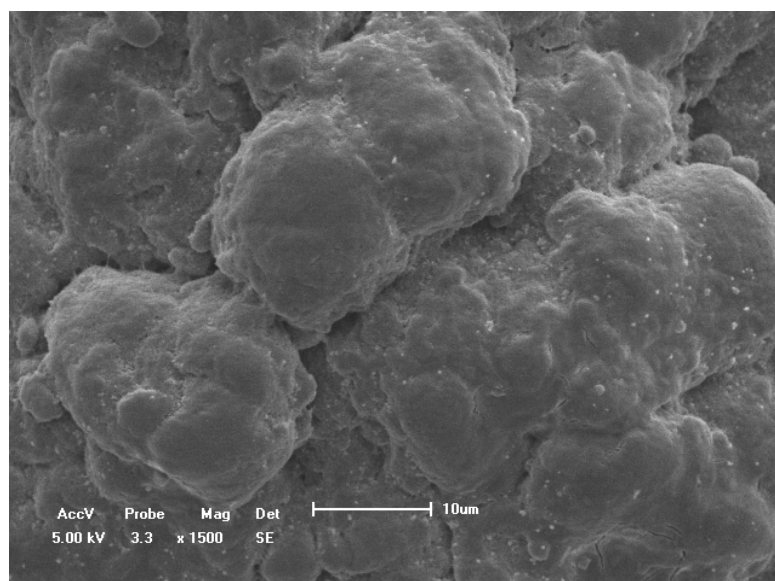


Figura 5.2 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC® 4040, sem moagem.

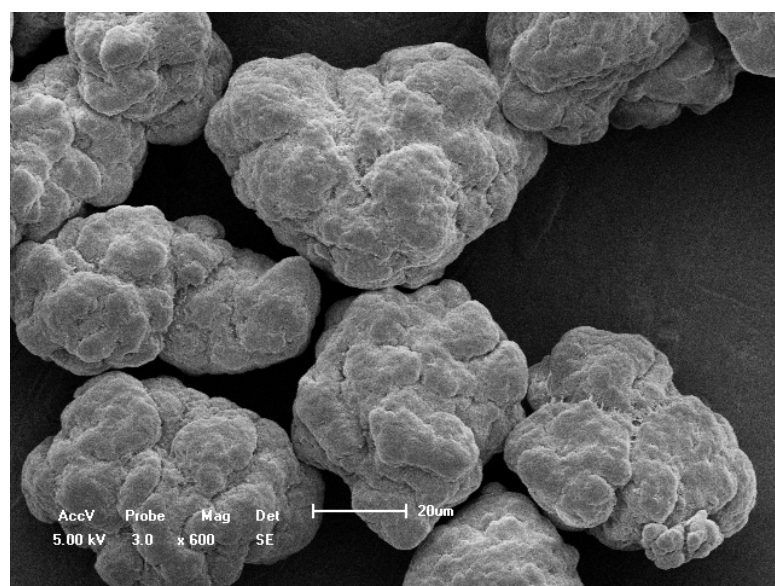


Figura 5.3 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC® 6541, sem moagem.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram as curvas do primeiro e segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente, do DSC da amostra UTEC® 4040 sem moagem. Os resultados obtidos destas curvas, como temperatura e entalpia de fusão e temperatura de cristalização, estão na tabela 5.1.

Na figura 5.4 pode-se observar o deslocamento e alargamento do pico do segundo ciclo de aquecimento em relação ao primeiro, o que mostra que após a primeira fusão do PEUAMM ocorre uma diminuição da temperatura de fusão (T_m) de 12°C.

Em um estudo, realizado por Joo et al.⁷, caracterizou-se o polietileno de ultra alta massa molar por análise de DSC, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento, e também observou-se uma diminuição da T_m do segundo ciclo de aquecimento em relação a T_m do primeiro aquecimento. Joo et al.⁷ explica que em um reator o monômero etileno polimeriza e cristaliza, simultaneamente, em uma conformação não emaranhada, altamente ordenada, formando cristais mais estáveis. Após a primeira fusão, no resfriamento o material conforma em uma forma mais emaranhada, há diminuição da formação de cristais, diminuindo a cristalinidade. Isto justifica a diminuição da primeira temperatura de fusão para a segunda temperatura de fusão no gráfico da figura 5.4, onde na primeira fusão os cristais são mais estáveis, fundindo em uma temperatura maior.

Jauffrès et al.⁴⁹ e Loo et al.⁵² em seus trabalhos sobre cristais nascentes de reator de PEUAMM, também encontraram uma diferença da temperatura de fusão do primeiro com o segundo ciclo de aquecimento no DSC, semelhante ao presente trabalho e ao apresentado por Joo et al.⁷.

Na figura 5.5, observa-se que houve um pequeno deslocamento da curva da temperatura de cristalização (T_c) do segundo resfriamento em relação a curva do primeiro, mostrando que após a segunda fusão ocorre uma diminuição da T_c de 2°C, mas não foi uma diferença tão significativa como ocorreu para a temperatura de fusão.

Verifica-se um pequeno pico na figura 5.5, em ambas as curvas, na temperatura de 82°C para o primeiro resfriamento, e na temperatura de 80°C para o segundo resfriamento. Este pico secundário pode corresponder a um pico secundário de recristalização da fase monoclinica, já que a temperatura está próxima a temperatura de formação desta fase^{1,11}, e esta fase pode estar presente também em grânulos nascentes do polietileno de ultra alta massa molar devido à expansão durante o processo de polimerização¹.

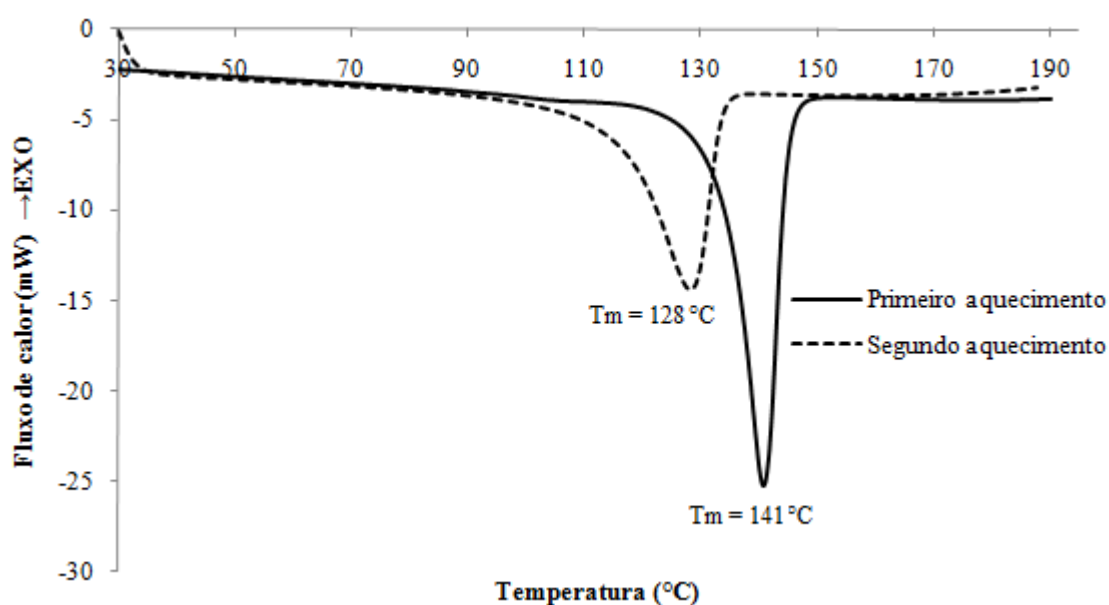


Figura 5.4 – Curva de DSC no primeiro e segundo aquecimento da amostra UTEC® 4040, sem moagem.

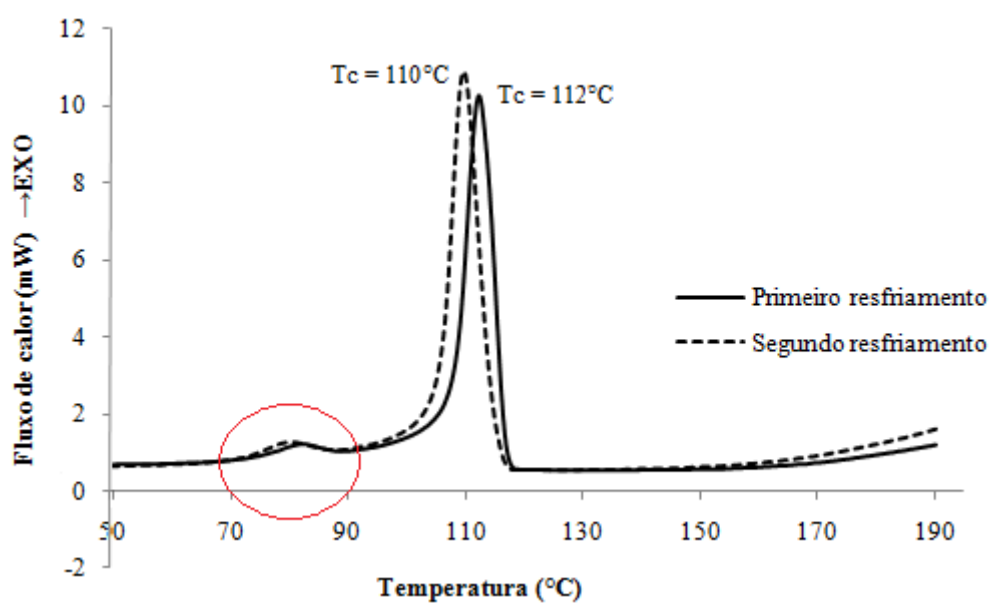


Figura 5.5 – Curva de DSC no primeiro e segundo resfriamento da amostra UTEC® 4040, sem moagem.

Tabela 5.1 – Dados do DSC da amostra UTEC® 4040, sem moagem.

Amostra	Ciclo do DSC	T _m (°C)	ΔH _m (cal/g)	T _c (°C)	T do pico secundário (°C)
UTEC® 4040	Primeiro	141	56	112	82
	Segundo	128	48	110	80

A figura 5.6 mostra o difratograma de raios x das amostras UTEC® 3040, UTEC® 4040 e UTEC® 6541. Ao observar os difratogramas verifica-se em todos os

evidentes picos correspondente a fase ortorrômbica do polietileno em aproximadamente $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, e conforme os dados do JCPDS (International Centre for Diffraction Data) n° 11-0834. Em aproximadamente $2\theta=19^\circ$, em destaque na curva, observa-se o posicionamento um pouco mais alto do lado esquerdo em relação ao lado direito do pico, que pode ser devido a fase metaestável monoclínica que pode existir, em pequena quantidade, no pó nascente de reator de PEUAMM¹³.

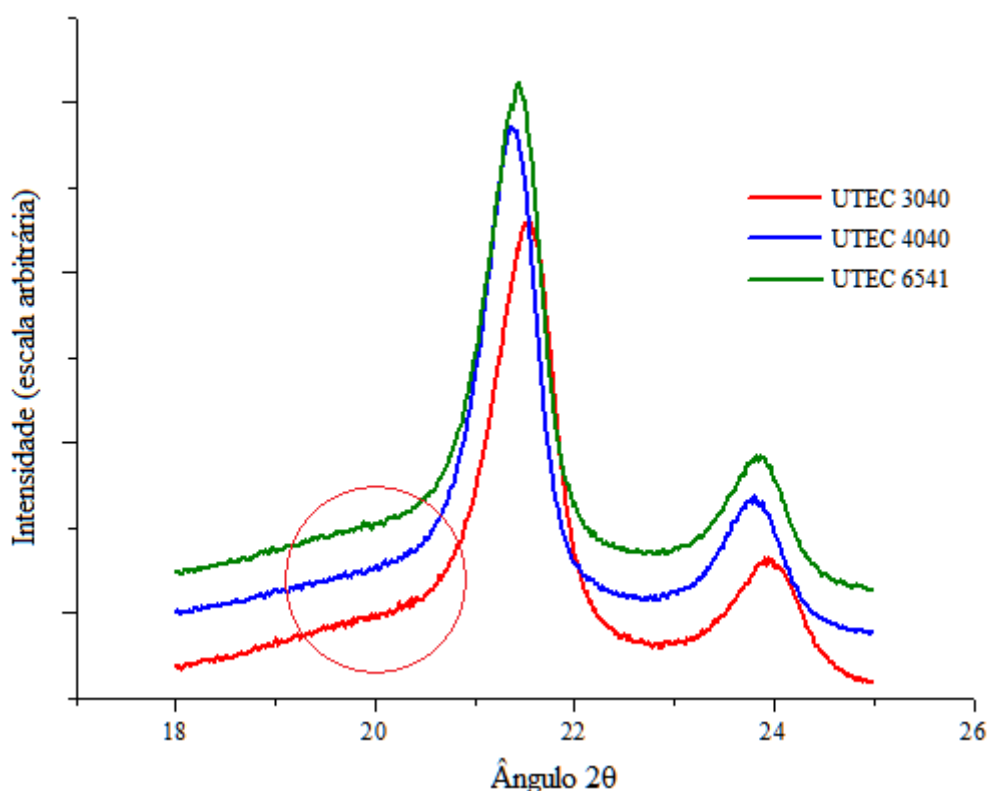


Figura 5.6 – Difratograma dos polietilenos: UTEC[®] 3040, UTEC[®] 4040 e UTEC[®] 6541, sem moagem.

5.2 Caracterização do material processado

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 5.7 mostra as micrografias obtidas do material processado no moinho Spex, nos tempos de moagem de 1, 8 e 16 horas. Por estas micrografias do material processado, comparando com as micrografias do material sem moagem (figuras 5.1 a 5.3), pode se notar as grandes mudanças microestruturais do polímero, mesmo em pouco tempo de moagem. Após moagem a amostra começou a apresentar uma maior razão de aspecto, aumentando com o tempo de moagem, resultando em partículas em forma de *flakes*. Nota-se também que ocorre a deformação e soldagem das partículas, uma das grandes características da moagem de alta energia.

Castricum et al.¹³ em um estudo da moagem de alta energia do PEAD, investigou as mudanças ocorridas, e observou que as partículas deste polímero, inicialmente em um formato que ele descreve como esférico irregular, com a moagem em um moinho vibratório transformam-se em forma de *flakes*. No mesmo estudo, ele descreve também que o material que após a moagem apresentava o formato de *flakes* foi o que apresentou a maior formação de fase monoclinica.

Olmos et. al.⁵³ também encontrou a forma de *flakes* após moagem do PEAD em um moinho de alta energia, e relaciona esta forma com a transformação da fase cristalina monoclinica.

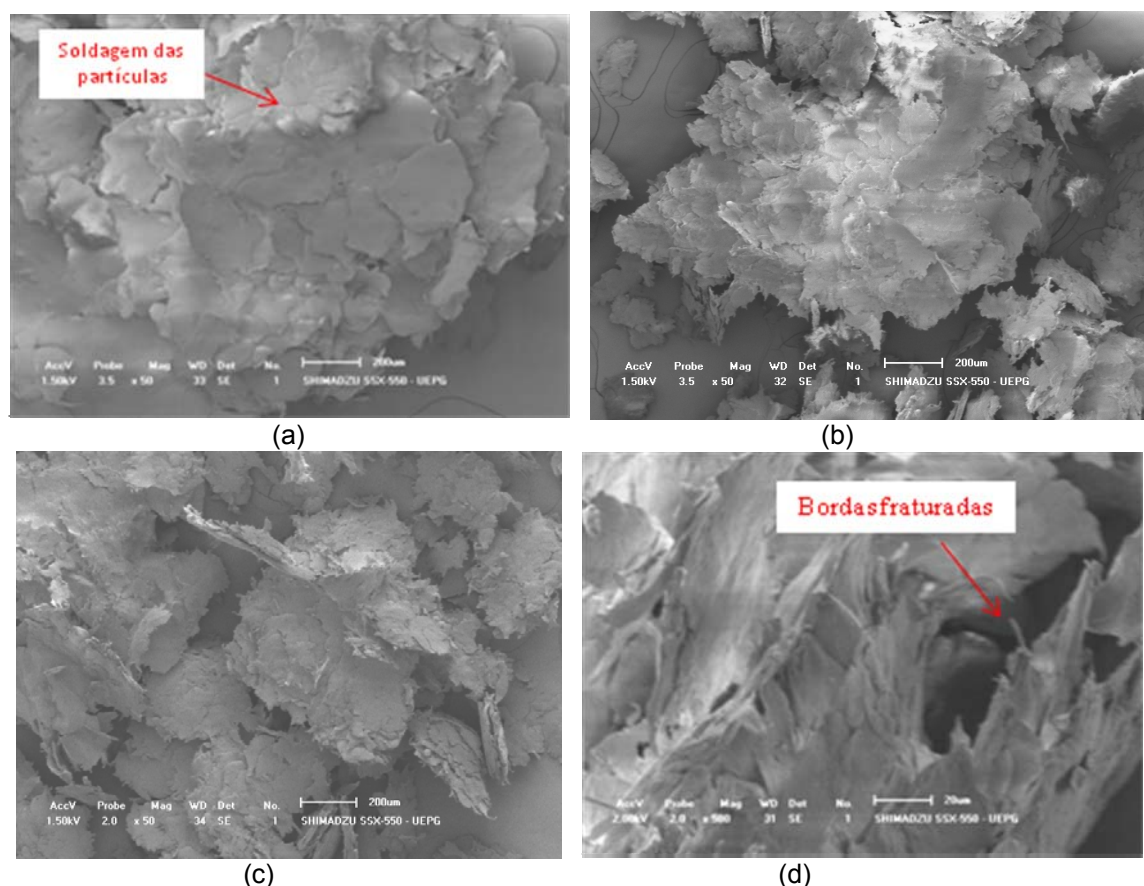


Figura 5.7 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC[®] 4040, processada no moinho Spex por: (a) 1 hora; (b) 8 horas; (c) e (d) 16 horas.

A figura 5.8 mostra as micrografias obtidas do material processado no moinho Attritor, com tempo de moagem de 5, 10 e 15 horas. Assim como ocorre no moinho Spex, com o aumento do tempo de moagem, ocorre um aumento da razão de aspecto, com partículas deformadas em forma de *flakes*. Em comparação com o material sem moagem (ver figuras 5.1 a 5.3). No PEUAMM processado no moinho Attritor, ocorre a soldagem das partículas.

E há também diferença entre a amostra processada no Spex e a processada no Attritor. No Spex, os *flakes* e as bordas do material estão mais fraturadas, e no Attritor a superfície está mais lisa. A diferença entre as partículas processadas no moinho Spex e Attritor podem ser observadas com maiores detalhes na figura 5.7 (d) e 5.8 (d), respectivamente, onde é bastante visível a diferença entre as partículas, uma com bordas bastante fragmentadas e a outra com bordas arredondadas.

A modificação da morfologia das partículas que ocorre com a moagem, isto é, o aumento da razão de aspecto, no Spex começa acontecer em menor tempo que

o Attritor, isto, provavelmente, se deve ao fato do Spex ser um moinho mais energético, conforme descrito por Maurice et al.⁵⁴.

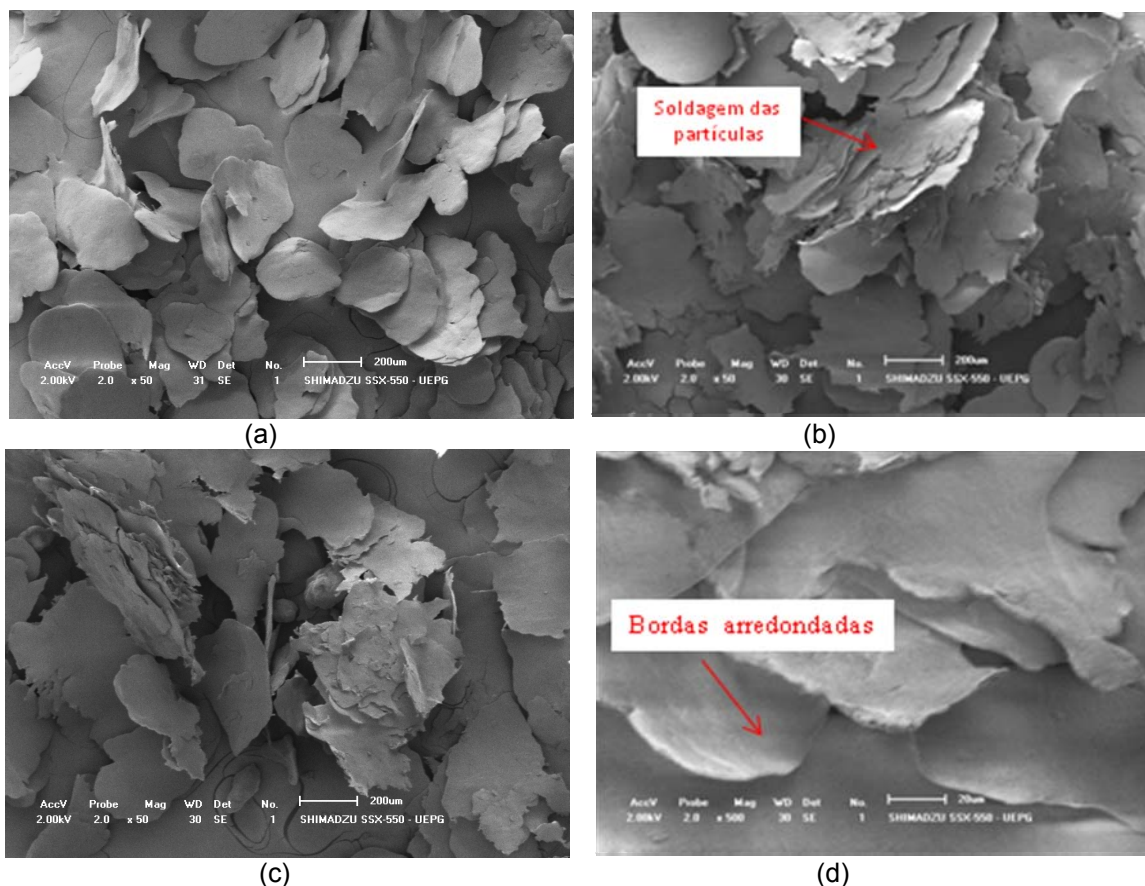


Figura 5.8 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC[®] 4040, processada no moinho Attritor por: (a) 5 horas; (b) 10 horas; (c) e (d) 15 horas.

Algumas micrografias obtidas do material processado no Planetário são mostradas nas figuras 5.9 e 5.10. A figura 5.9 mostra as mudanças com o aumento do tempo de moagem, de 1, 4, 8 e 24 horas com poder de moagem de 20:1, e a figura 5.10 mostra as mudanças com o aumento do poder de moagem, de 5:1; 7,5:1; 10:1 e 20:1 para um tempo de moagem de 8 horas. Tanto na figura 5.9 quanto na figura 5.10 pode-se notar o aumento da razão de aspecto com aumento do tempo e poder de moagem, e a formação de *flakes*, forma também encontrada após moagem nos moinhos Spex e Attritor.

Assim como nos moinhos Spex e Attritor, ocorre a soldagem das partículas também no moinho Planetário, e esta soldagem aumenta com o tempo de moagem.

Comparando o formato das partículas com as primeiras horas de moagem nos moinhos, percebe-se que as mudanças das partículas, isto é, a formação de

flakes e soldagem das partículas, começam a ocorrer em um tempo menor para o moinho Spex, e em maior tempo no moinho Planetário, como observa-se nas figuras 5.7 (a) e 5.9 (a) para 1 hora de moagem no moinho Spex e Planetário, respectivamente.

O fato de no moinho Spex acontecer uma grande mudança morfológica das partículas em relação ao material sem moagem, e no moinho Planetário não acontecer uma mudança significativa, se deve ao moinho Spex ser mais energético⁵⁴.

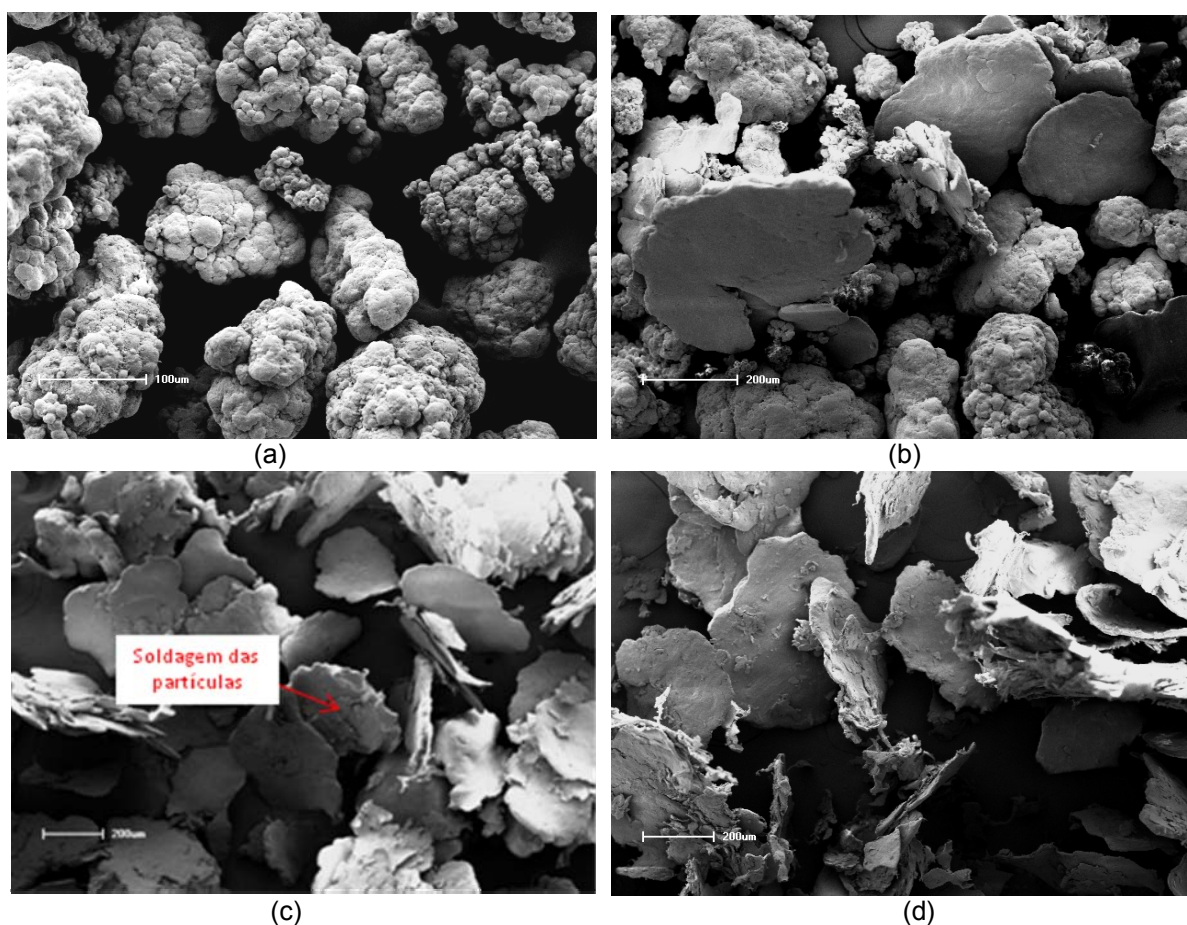


Figura 5.9 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC[®] 3040 processada no moinho planetário com poder de moagem de 20:1 por: (a) 1h; (b) 4h; (c) 8h; (d) 24h.

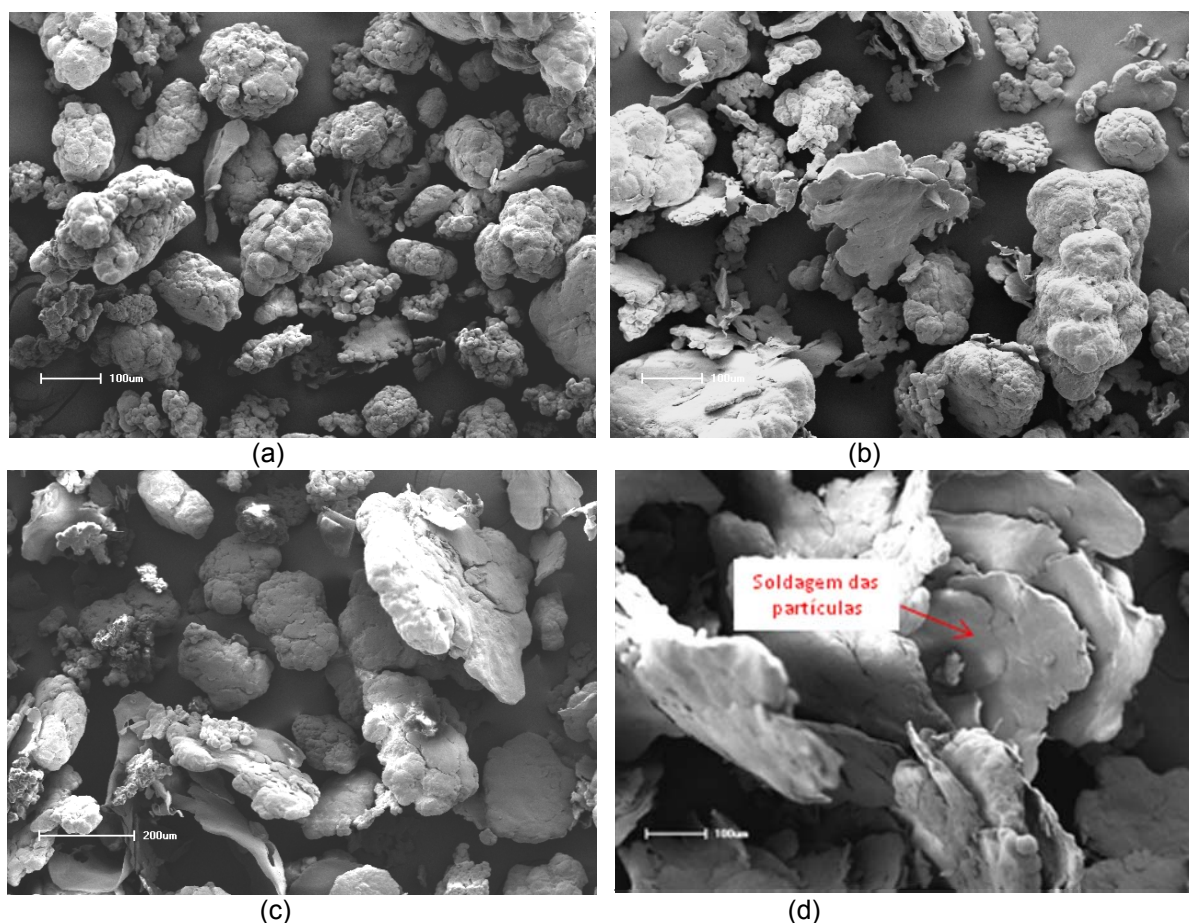


Figura 5.10 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC® 3040 processada no moinho planetário por 8 horas com poder de moagem de: (a) 5:1; (b) 7,5:1; (c) 10:1 e (d) 20:1.

5.2.2 Microscopia Ótica (MO)

Para as imagens obtidas no microscópio ótico foi utilizada luz refletida em campo escuro, e aplicada uma técnica que consiste em tirar várias fotografias em diferentes focos, mostrando uma profundidade de campo estendido das amostras.

A figura 5.11 mostra a imagem de micrografia ótica da amostra sem moagem, e por esta micrografia pode se notar na microestrutura do polímero, partículas com contornos arredondados, e morfologia similar a encontrada no MEV.

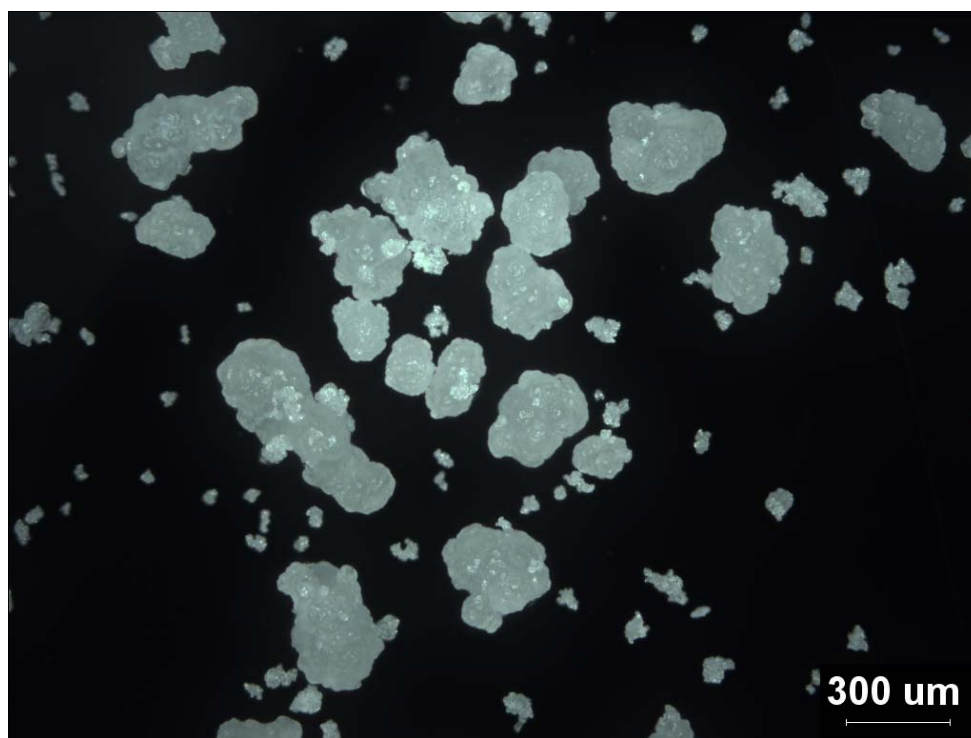


Figura 5.11 - Micrografia ótica da amostra UTEC® 4040, sem moagem.

A figura 5.12 mostra algumas imagens de micrografias óticas das amostras processadas no moinho Spex. Por estas micrografias podem se notar algumas mudanças morfológicas do polímero. Sem moagem as amostras têm contornos mais arredondados e menores, figura 5.11, e com a moagem as amostras estão achatadas e deformadas.

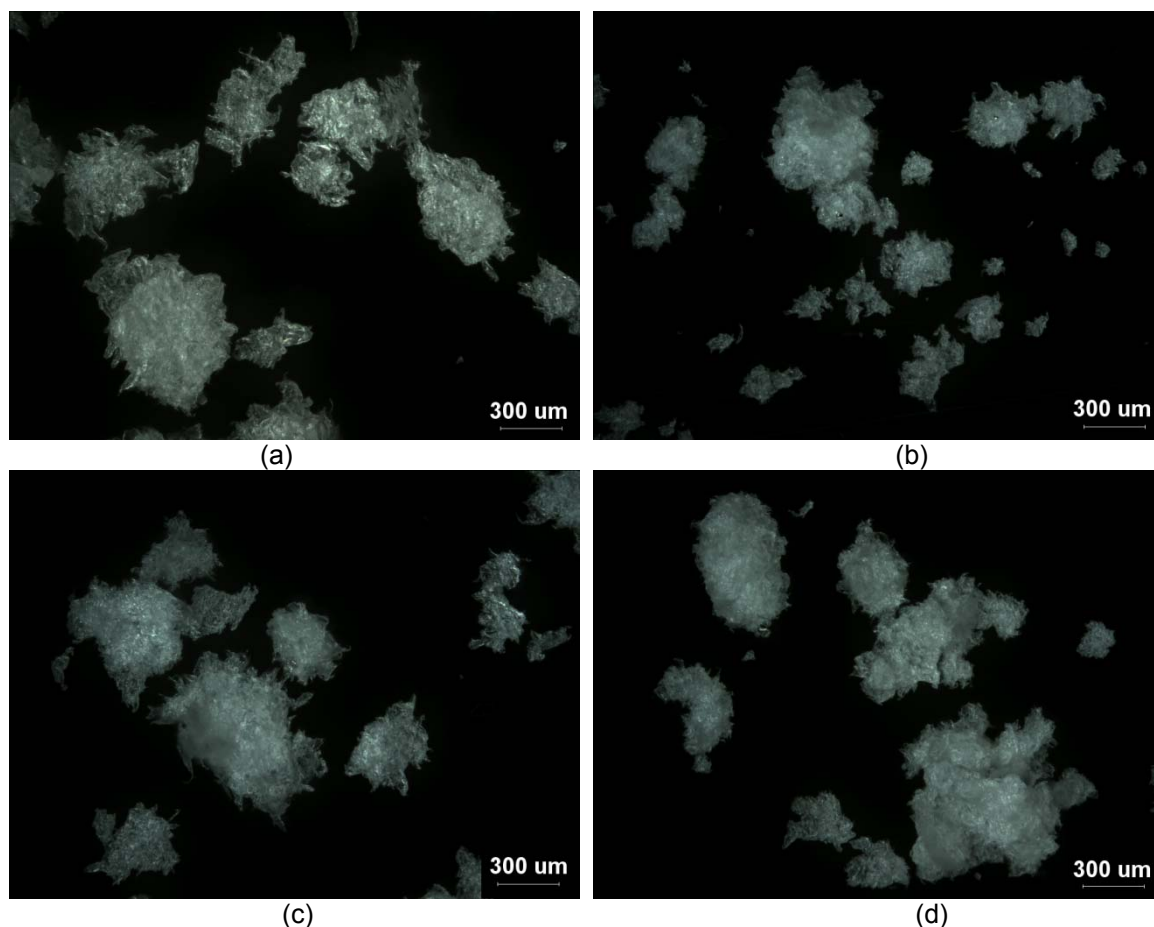


Figura 5.12 - Micrografia ótica da amostra UTEC[®] 4040 processada no moinho Spex por: (a) 1 hora; (b) 4 horas; (c) 8 horas; (d) 16 horas.

A figura 5.13 mostra algumas imagens de micrografias óticas das amostras processadas no moinho Attritor. As mesmas mudanças microestruturais encontradas no moinho Spex foram encontradas no moinho Attritor, onde as amostras estão mais achatadas e as partículas se soldaram, aumentando o tamanho em relação as partículas sem moagem (ver figura 5.11)

As mesmas diferenças entre os produtos de moagem do Spex e Attritor que foram encontradas nas micrografias obtidas pelo MEV são observadas nas micrografias óticas, sendo que o material processado no Spex tem contornos mais fraturados.

A figura 5.13 (c) mostra as partículas com um tom mais amarelado. Isto ocorreu provavelmente devido a contaminação pelos utensílios de moagem, já que as esferas de moagem são de aço cromo SAE 52100 e podem contaminar o material com óxido de ferro, e este pode deixar o material com um tom amarelado ou alaranjado. A contaminação foi analisada por fluorescência de raios x.

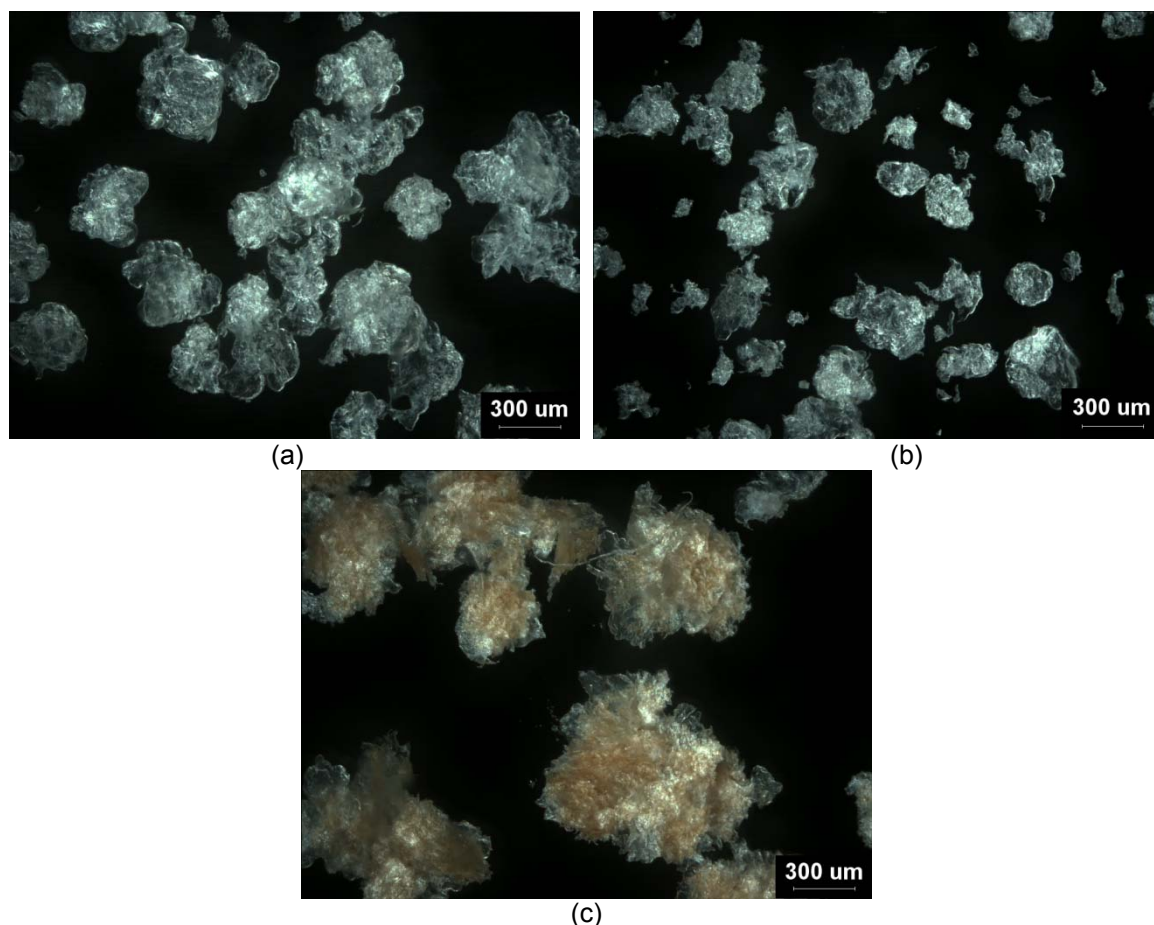


Figura 5.13 - Micrografia ótica da amostra UTEC[®] 4040 processada no moinho Attritor por: (a) 5 horas; (b) 10 horas; (c) 15 horas.

A figura 5.14 mostra os PEUAMM processados no moinho Planetário variando o tempo de processamento, com poder de moagem de 20:1. Observa-se que, com aumento do tempo de moagem, em relação a amostra sem processar (figura 5.11), as partículas se aglomeram resultando em aglomerados de finas partículas deformadas.

No material processado por 24 horas, na figura 5.14 (c), observa-se a presença de pontos de maior brilho provenientes da contaminação do material pelos utensílios de moagem, como pelo atrito das esferas de moagem de aço inox AISI 304, o que justifica o aspecto brilhante, e em função do prolongado tempo de processamento.

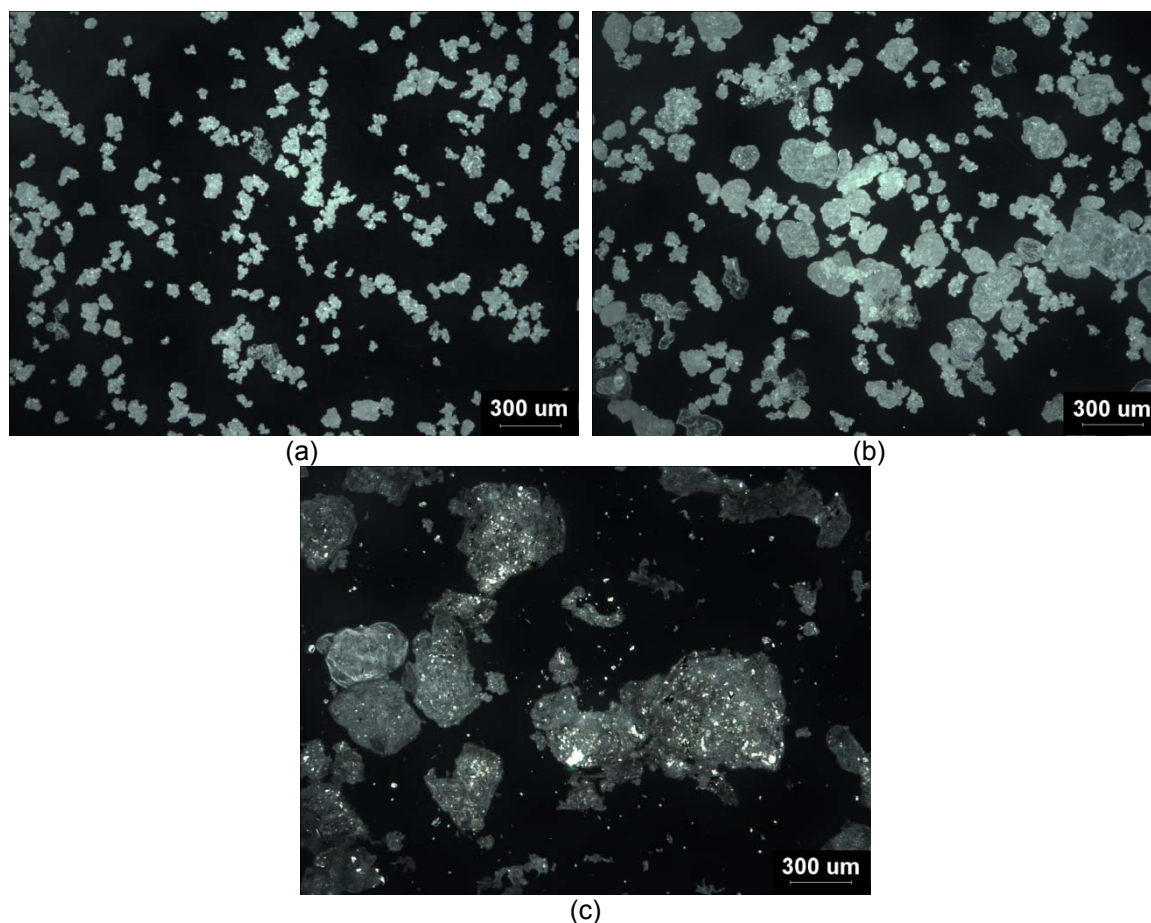


Figura 5.14 - Micrografia ótica da amostra de PEUAMM, processada no moinho Planetário com poder de moagem 20:1 por: (a) 1h; (b) 4h; (c) 24h.

Efeito similar ao encontrado no moinho Planetário variando tempo de processamento pode ser verificado com o aumento do poder de moagem, mostrado na figura 5.15, com tempo de moagem de 8 horas. Comparando a micrografia do material sem moagem com as micrografias da figura 5.15, observa-se que com o aumento do poder de moagem maior é a soldagem, deformação das partículas e a formação de aglomerados.

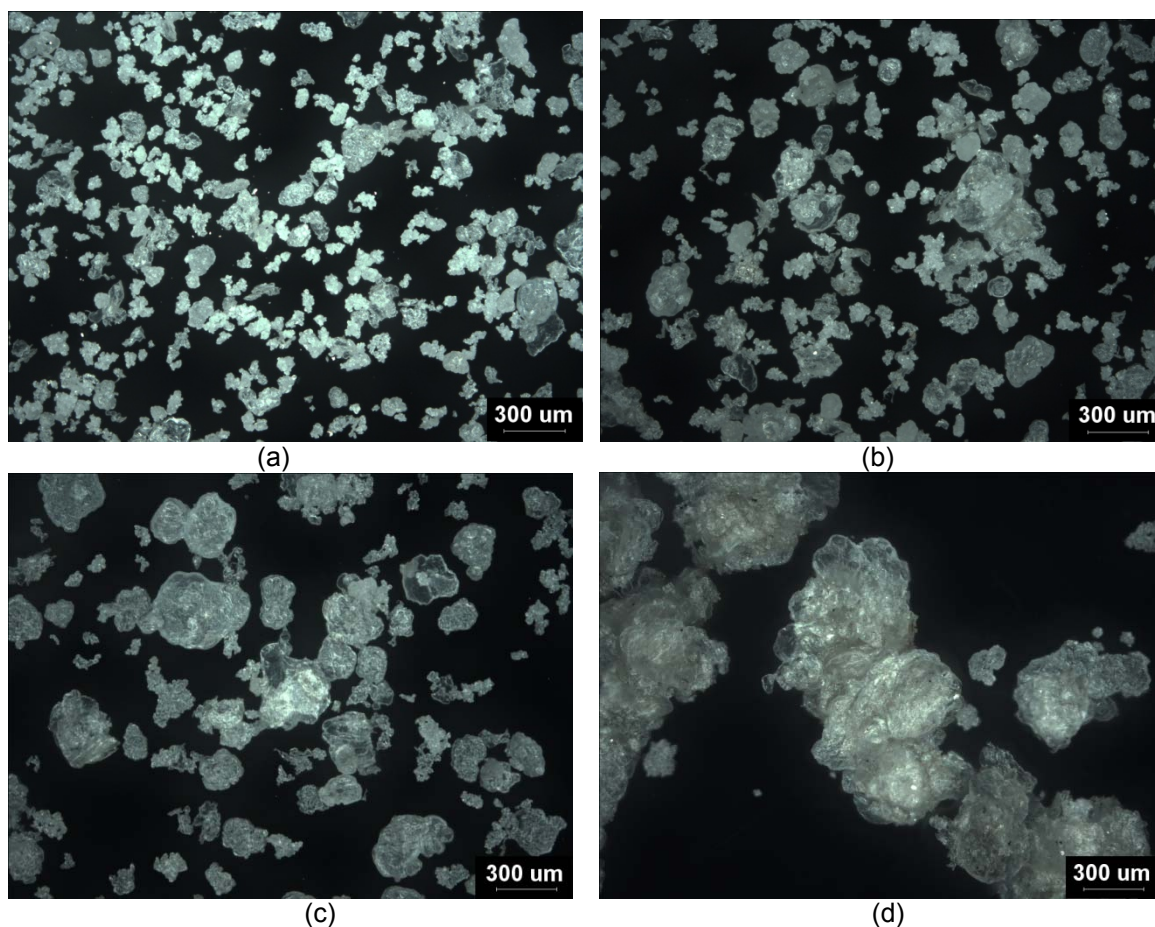


Figura 5.15 - Micrografia ótica da amostra de UTEC® 3040 processada no moinho Planetário por 8 horas com poder de moagem de: (a) 5:1; (b) 7,5:1; (c) 10:1; (d) 20:1.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

5.2.3.1 Análise da temperatura de fusão e temperatura de cristalização

As figuras 5.16, 5.17 e 5.18 mostram os gráficos obtidos a partir da análise dos resultados do DSC. A figura 5.16 mostra a influência do tempo de moagem no moinho Spex sobre a T_m do 1°, 2° e 3° ciclo de aquecimento no DSC e as figuras 5.17 e 5.18 mostram a mesma influência no moinho Attritor e Planetário, respectivamente.

A T_m do 1° aquecimento é maior que a T_m do 2° e 3° aquecimento, e isto ocorre tanto para o material sem moagem quanto para o material processado, e para os três moinhos. Outro fenômeno que se pode observar é que não há uma diferença significativa na 1° T_m do material sem moagem e processado nos moinhos Spex e Attritor, em diversos tempos, mas para o segundo e terceiro ciclo de aquecimento há uma tendência de aumentar a T_m com o tempo de moagem para todos os moinhos.

Para o moinho Planetário ocorre uma pequena variação na primeira temperatura de fusão comparando o material sem moagem e o material processado, e esta variação pode estar relacionada a contaminação do material pelo frasco e esferas durante moagem.

Já que não verifica-se uma variação significativa entre as primeiras temperaturas de fusão, comparando o material sem moagem com o processado por diversas horas nos moinhos de alta energia, Spex e Attritor, então pode-se concluir que não ocorreu uma primeira fusão dos cristais, possivelmente não houve destruição dos cristais nascentes de reator (cristais mais estáveis, com uma conformação mais ordenada). Além de que ocorre o mesmo histórico térmico, isto é, a 1ª Tm maior que a 2ª e 3ª Tm, comparando o material sem moagem com o processado em todos os moinhos.

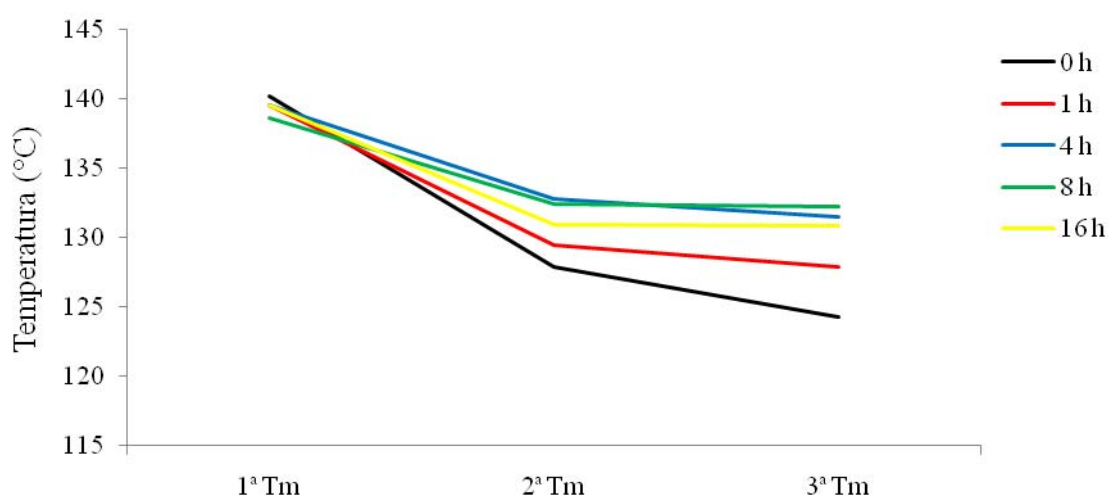


Figura 5.16 - Influência do tempo de moagem no moinho Spex com a 1ª, 2ª e 3ª temperatura de fusão (Tm) do UTEC® 4040.

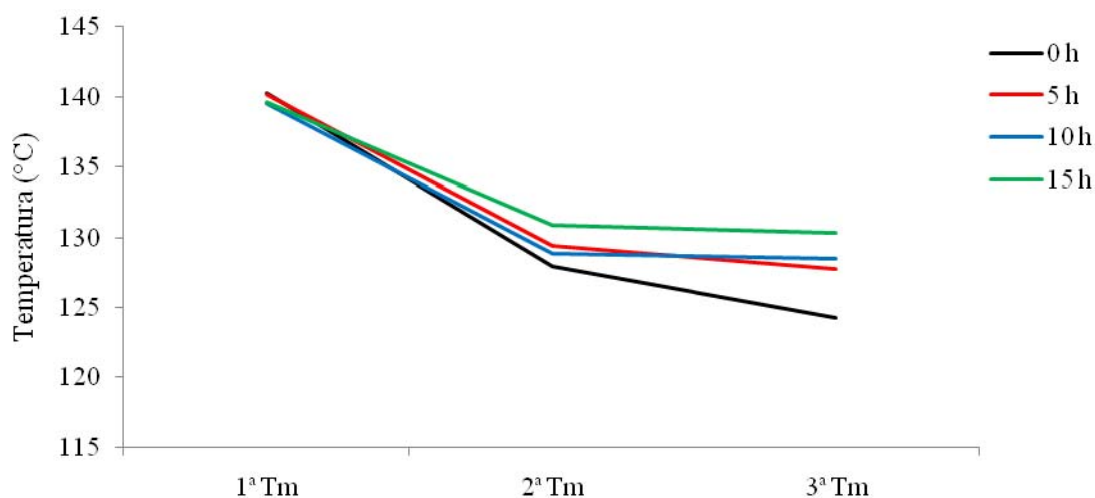


Figura 5.17 - Influência do tempo de moagem no moinho Attritor com a 1ª, 2ª e 3ª temperatura de fusão (Tm) do UTEC® 4040.

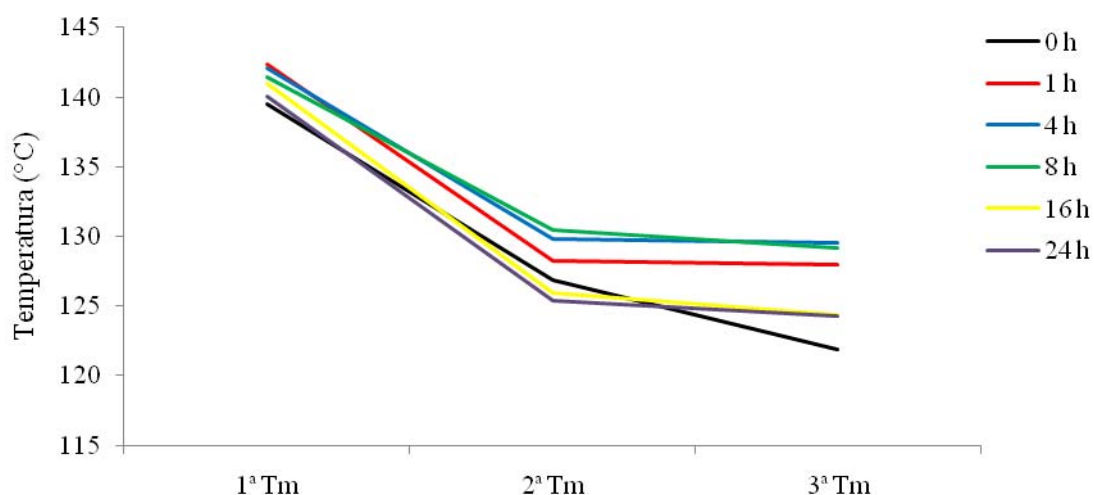


Figura 5.18 - Influência do tempo de moagem no moinho Planetário com a 1ª, 2ª e 3ª temperatura de fusão (Tm) do UTEC® 3040.

A figura 5.19 mostra as curvas, obtidas pelo segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC, da influência do tempo de moagem na Tm e Tc no moinho Spex. Pelos gráficos pode se dizer que há uma tendência de aumento da Tm e Tc com o tempo de moagem até 4 horas, e depois uma pequena diminuição, mas ainda assim todos os valores encontrados são maiores do que os valores de Tm e Tc do material sem moagem.

O maior aumento da Tm e Tc foi para o tempo de moagem de 4 horas, e este aumento, em relação ao material sem processamento, foi de 5°C para a Tm e de 8°C para a Tc.

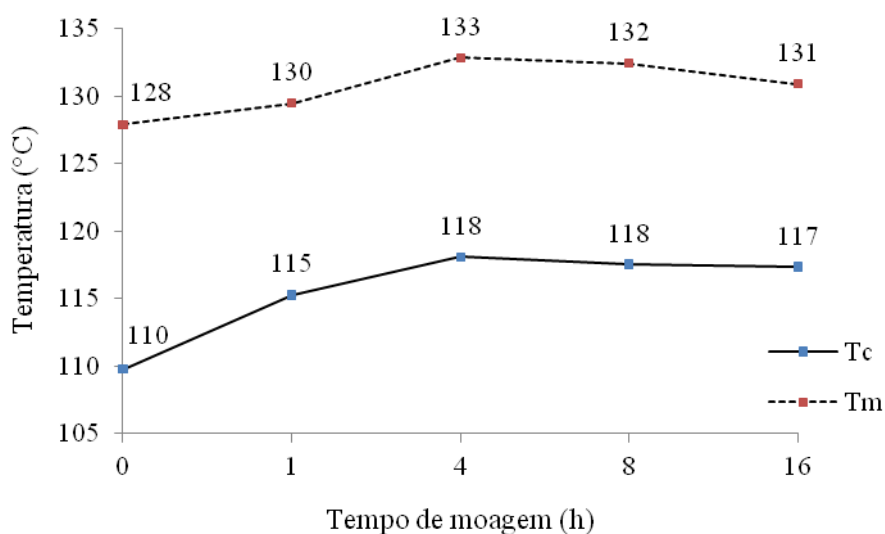


Figura 5.19 - Influência do tempo de moagem no moinho Spex na temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) do UTEC® 4040, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC.

A figura 5.20 mostra as curvas da influência do tempo de moagem na T_m e T_c no moinho Attritor, considerando o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC. Assim como no gráfico da figura 5.19, no moinho Attritor também há uma tendência de aumento da T_m e T_c com o tempo de moagem.

Em relação a T_m do material sem moagem o maior aumento foi de 3°C para um tempo de moagem de 15 horas, e em relação a T_c o maior aumento foi de 7°C para o tempo de moagem de 10 e 15 horas.

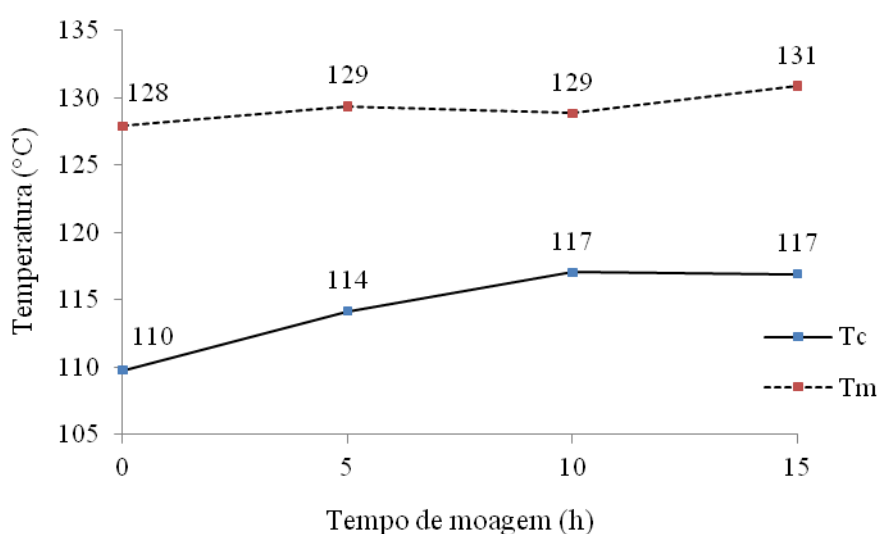


Figura 5.20 - Influência do tempo de moagem no moinho Attritor na temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) do UTEC® 4040, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC.

A figura 5.21 mostra as curvas da influência do tempo de moagem na T_m e T_c no moinho Planetário, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC. Com o aumento do tempo de moagem a T_m aumentou em até 3°C com o tempo de moagem de 4 e 8 horas, e diminuiu para tempos mais longos. A T_c aumentou em até 7°C, em comparação com o PEUAMM sem moagem, para o tempo de moagem de 24 horas.

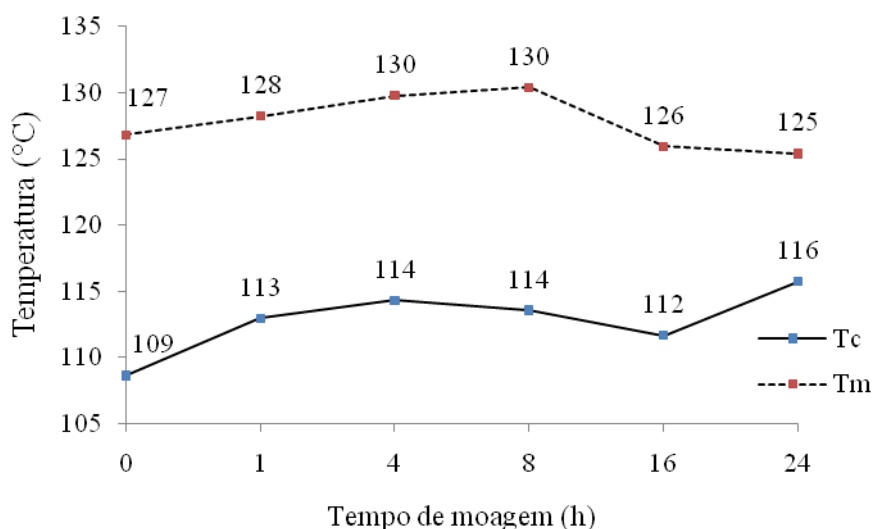


Figura 5.21 - Influência do tempo de moagem no moinho Planetário na temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) do UTEC® 3040, para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC.

Este aumento da T_m e T_c com a moagem de alta energia, observado pelos gráficos das figuras 5.19 a 5.21, pode estar relacionado com a densidade aparente, que diminui com a moagem, pois o aumento de volume do PEUAMM processado em relação ao sem moagem é visível.

Em um trabalho de Lima et al.⁵⁵ sobre a moagem de alta energia do PEUAMM em um moinho Attritor, é apresentada uma análise de densidade aparente, e mostra que há também uma diminuição considerável desta com a moagem. Os valores de densidade aparente, mostrados neste trabalho, foi de aproximadamente 0,48 g/cm³ para o PEUAMM não processado, e chegando a valores de até 0,10 g/cm³ para o PEUAMM processado por 2 horas.

Esta diminuição da densidade aparente para os PEUAMM processados aumenta a porosidade do material, fazendo com que a troca térmica durante aquecimento e resfriamento seja menos efetiva, necessitando de maiores temperaturas para fundir ou cristalizar o material.

As figuras 5.22 e 5.23 mostram as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, do UTEC[®] 4040 sem moagem e processado no moinho Attritor por 8 horas, respectivamente, logo após um primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento no DSC. Pelas micrografias pode-se confirmar que com a moagem há um aumento da porosidade do PEUAMM, mesmo após a coalescência das partículas com o aquecimento, diminuindo a troca térmica do material, aumentando, assim, a T_m e T_c .

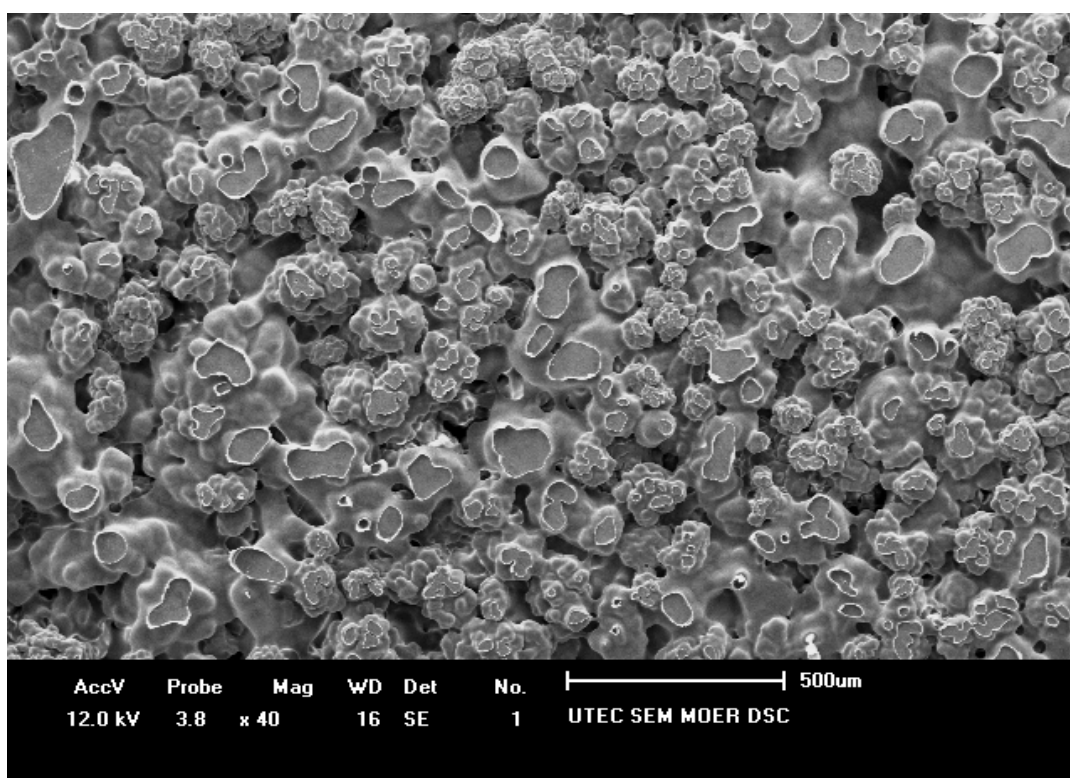


Figura 5.22 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC[®] 4040, após um ciclo de aquecimento e resfriamento.

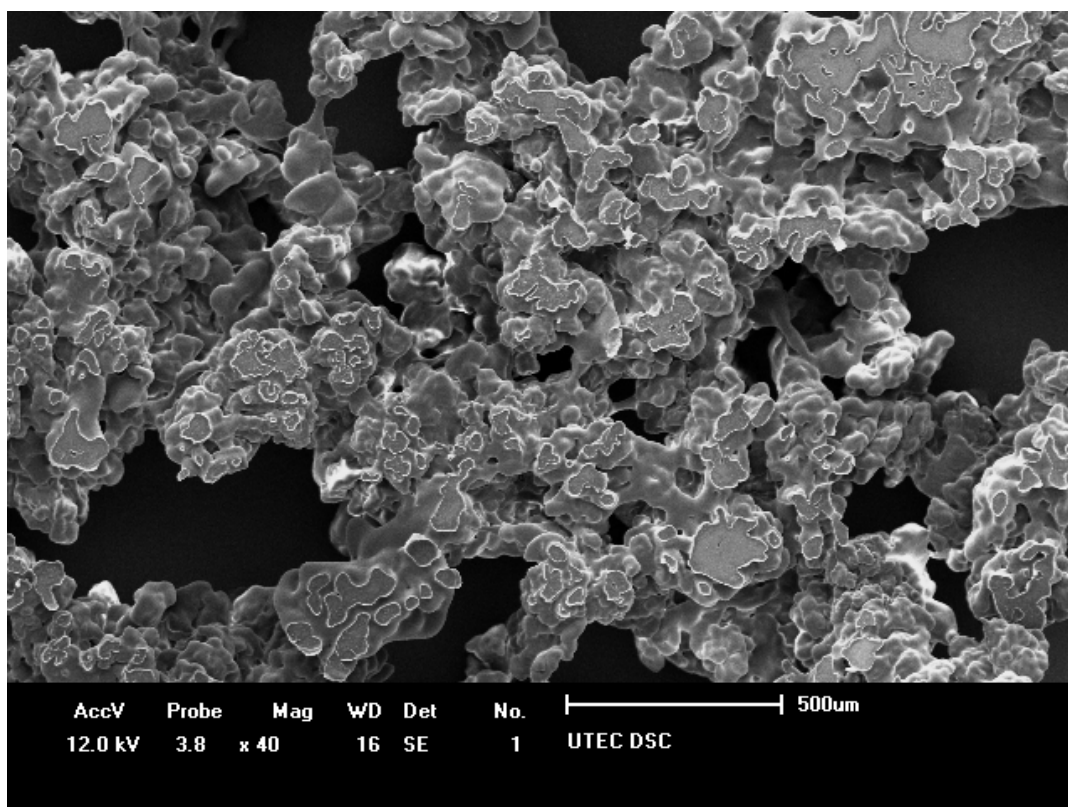


Figura 5.23 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários da amostra UTEC® 4040 processado no moinho Attritor por 8 horas, após um ciclo de aquecimento e resfriamento.

5.2.3.2 Análise da % de cristalinidade

Para o cálculo de grau de cristalinidade do material calcula-se a razão da entalpia de fusão da amostra pela entalpia de fusão da substância 100% cristalina, conforme a equação 5.1.

$$\% C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \cdot 100 \quad (\text{equação 5.1})$$

onde:

% C = % de cristalinidade;

ΔH_m = entalpia de fusão da amostra;

ΔH_m° = entalpia da substância 100% cristalina⁵⁶.

Para o polietileno a ΔH_m° é igual a 287 J/g ou 68 cal/g⁵⁶. A tabela 5.2 mostra a porcentagem de cristalinidade (%C) encontrada nas amostras analisadas, e a figura 5.24 mostra o gráfico da influência do tempo de moagem sobre a % de cristalinidade, calculada a partir da primeira curva de aquecimento do DSC.

Com os dados da tabela 5.2 e do gráfico da figura 5.24 pode-se verificar que houve um decréscimo na cristalinidade, em relação ao material não processado, e este decréscimo ocorre, provavelmente, devido a grande quebra de cristais durante a moagem.

A maior diminuição da % de cristalinidade ocorre para o moinho Attritor e Spex, o que é justificado pelo fato destes moinhos serem mais energéticos que o moinho Planetário⁵⁴.

Jaufrès et al.⁴⁹ descreve que a porcentagem de cristalinidade de pós nascentes de PEUAMM, isto quer dizer, o material logo após a polimerização sem sofrer uma primeira fusão, é em torno de 60-75% e após a primeira fusão a porcentagem de cristalinidade diminui pra aproximadamente 50%. Então, pelos dados da tabela 5.2, mesmo ocorrendo uma grande diminuição da %C com a moagem de alta energia, ainda está de acordo com os dados de porcentagem de cristalinidade do PEUAMM encontrados na literatura.

Tabela 5.2 – Entalpia de fusão (ΔH_m) e % de cristalinidade (%C) dos materiais sem moagem e processados.

Amostras		Tempo de moagem (h)	ΔH_m (cal/g)	%C	Diferença %Csm e %Cp
Sem Moagem	UTEC [®] 3040	0	44	64	-
	UTEC [®] 4040		56	82	-
Moinho Spex	UTEC [®] 4040	1	41	60	22
	UTEC [®] 4040	4	48	70	12
	UTEC [®] 4040	8	39	58	24
	UTEC [®] 4040	16	47	68	14
Moinho Attritor	UTEC [®] 4040	5	43	62	20
	UTEC [®] 4040	10	43	63	19
	UTEC [®] 4040	15	38	56	25
Moinho Planetário	UTEC [®] 3040 20:1	1	34	50	14
	UTEC [®] 3040 20:1	2	47	68	4
	UTEC [®] 3040 20:1	4	35	51	13
	UTEC [®] 3040 20:1	8	35	51	13
	UTEC [®] 3040 20:1	16	33	48	16
	UTEC [®] 3040 20:1	24	33	48	16

%Csm = % de cristalinidade do material sem moagem

%Cp = % de cristalinidade do material processado

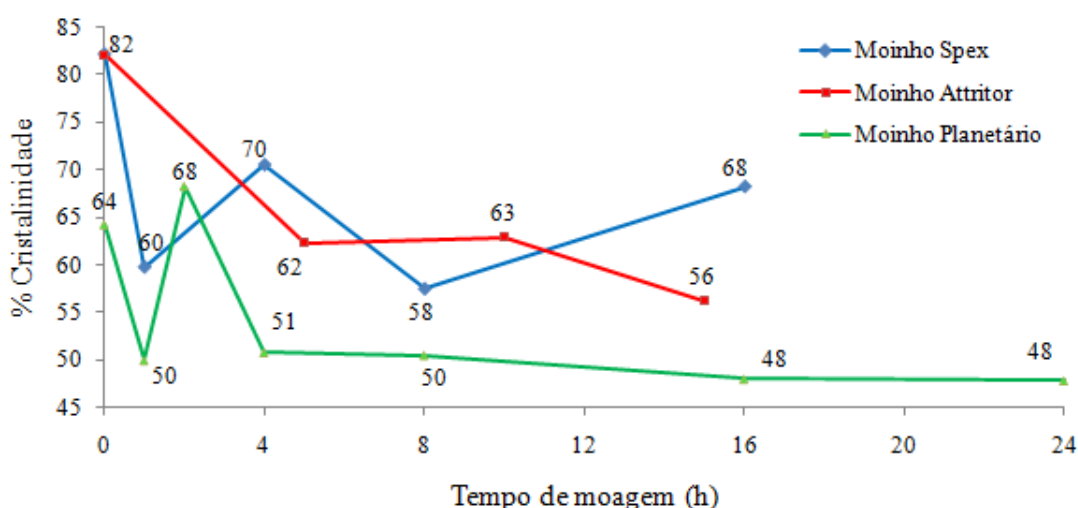


Figura 5.24 - % de Cristalinidade x Tempo de moagem da amostra UTEC[®] 4040, processada no moinho Spex e Attritor, e a amostra UTEC[®] 3040, processada no moinho Planetário.

5.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A figura 5.25 mostra os difratogramas obtidos do material processado no moinho Spex variando o tempo de moagem. Nos difratogramas verifica-se os evidentes picos correspondente a fase ortorrômbica do polietileno em aproximadamente $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, conforme os dados do JCPDS (International Centre for Diffraction Data) n° 11-0834, e a formação de um pequeno pico em aproximadamente $2\theta=19^\circ$ com a moagem, este corresponde a fase cristalina metaestável monoclínica¹³.

A figura 5.26 mostra os difratogramas obtidos do material processado no moinho Attritor variando o tempo de moagem. Assim como nos difratogramas do moinho Spex verifica-se os picos em $2\theta=19^\circ$, fase monoclínica, e em $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, fase ortorrômbica¹³. Para as amostras processadas no moinho Attritor é mais intensa a formação do pico da fase cristalina monoclínica, e a diminuição dos picos da fase ortorrômbica.

Os difratogramas obtidos do material processado no moinho Planetário variando tempo de moagem são visualizados na figura 5.27, onde se pode identificar os picos do polietileno em $2\theta=19^\circ$, fase monoclínica, e em $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, fase ortorrômbica¹³.

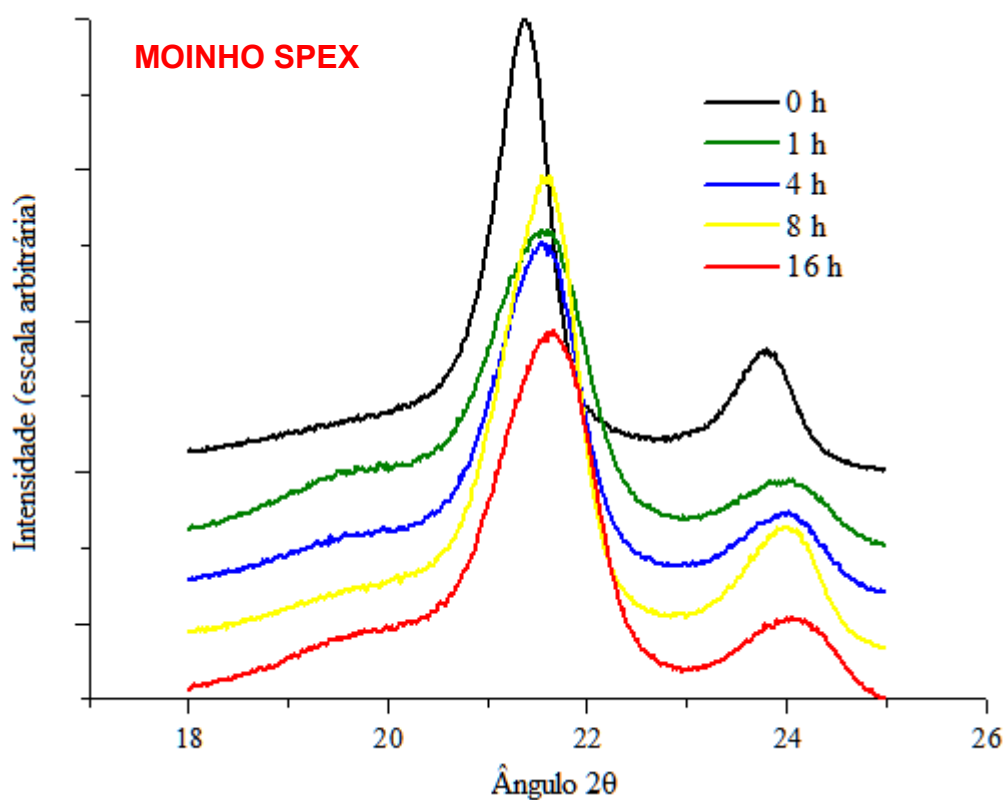


Figura 5.25 – Difratoograma da amostra UTEC[®] 4040 processada no moinho Spex variando tempo de moagem.

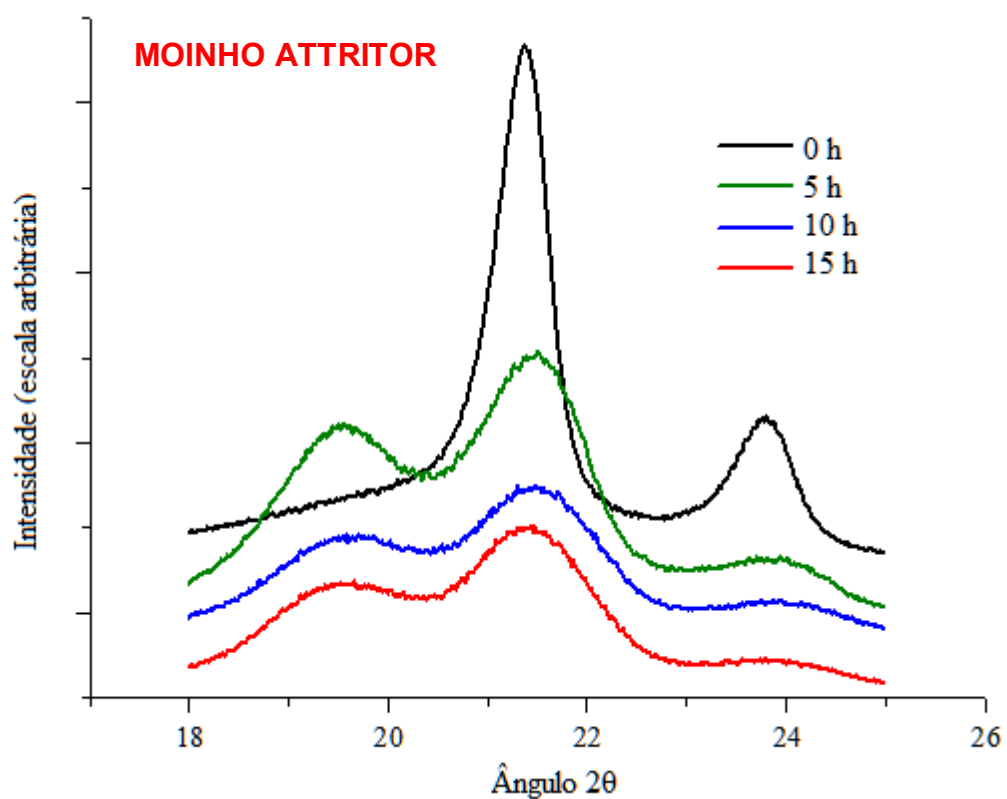


Figura 5.26 – Difratoograma da amostra UTEC[®] 4040 processada no moinho Attritor variando tempo de moagem.

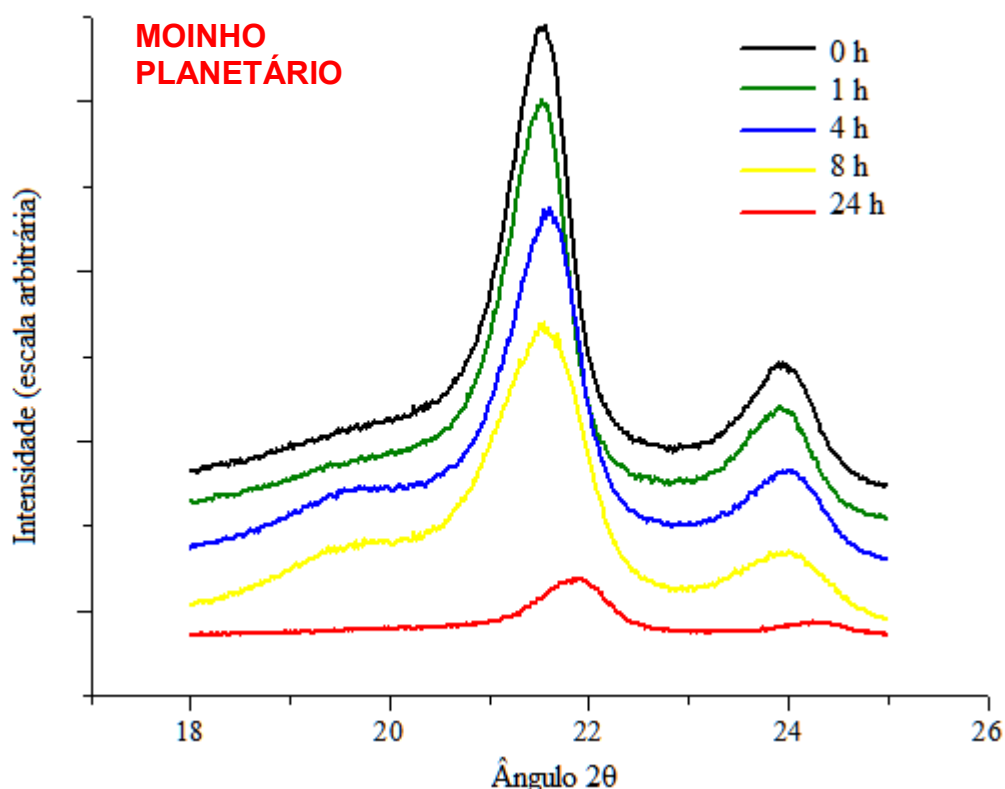


Figura 5.27 – Difratograma da amostra UTEC® 3040 processada no moinho Planetário variando tempo de moagem.

Para observar melhor a transformação da fase monoclinica com a moagem de alta energia foi realizada a deconvolução dos picos nos difratogramas utilizando um software, o *PeakFit® (Trial Version)* que é utilizado também para calcular proporções de fase. Conforme Russell et al.⁶ no pico em $2\theta=19,4^\circ$ temos uma sobreposição dos picos da fase monoclinica e ortorrômbica. Outro autor que também utilizou o recurso da deconvolução para separar os picos das fases cristalinas ortorrômbica e monoclinica do PEUAMM nos difratogramas foi Joo et al.⁷.

As figuras 5.28, 5.29 e 5.30 mostram os difratogramas dos materiais processados no moinho Spex, Atritor e Planetário, respectivamente, com a deconvolução dos picos. Os picos com área hachurada correspondem aos picos da fase monoclinica, em torno de $2\theta=19^\circ$, e em $2\theta=20^\circ$ seria correspondente a região do pico da fase amorfa¹³.

Para calcular a quantidade de fase amorfa, para a localização do halo amorfo na deconvolução, foram utilizados os dados do DSC de porcentagem de fase cristalina, ver tabela 5.2, e conforme a equação 5.2.

$$\% \text{ Fase amorfa} = 100 - \%C \quad (\text{Equação 5.2})$$

Observa-se que em todos os moinhos com o aumento do tempo de moagem, até certo ponto, aumenta a proporção da fase monoclinica, depois vai diminuindo, isto deve ser, provavelmente, consequência da grande quebra dos cristais durante a moagem, conforme observado nos ensaios de DSC com o cálculo da % de cristalinidade.

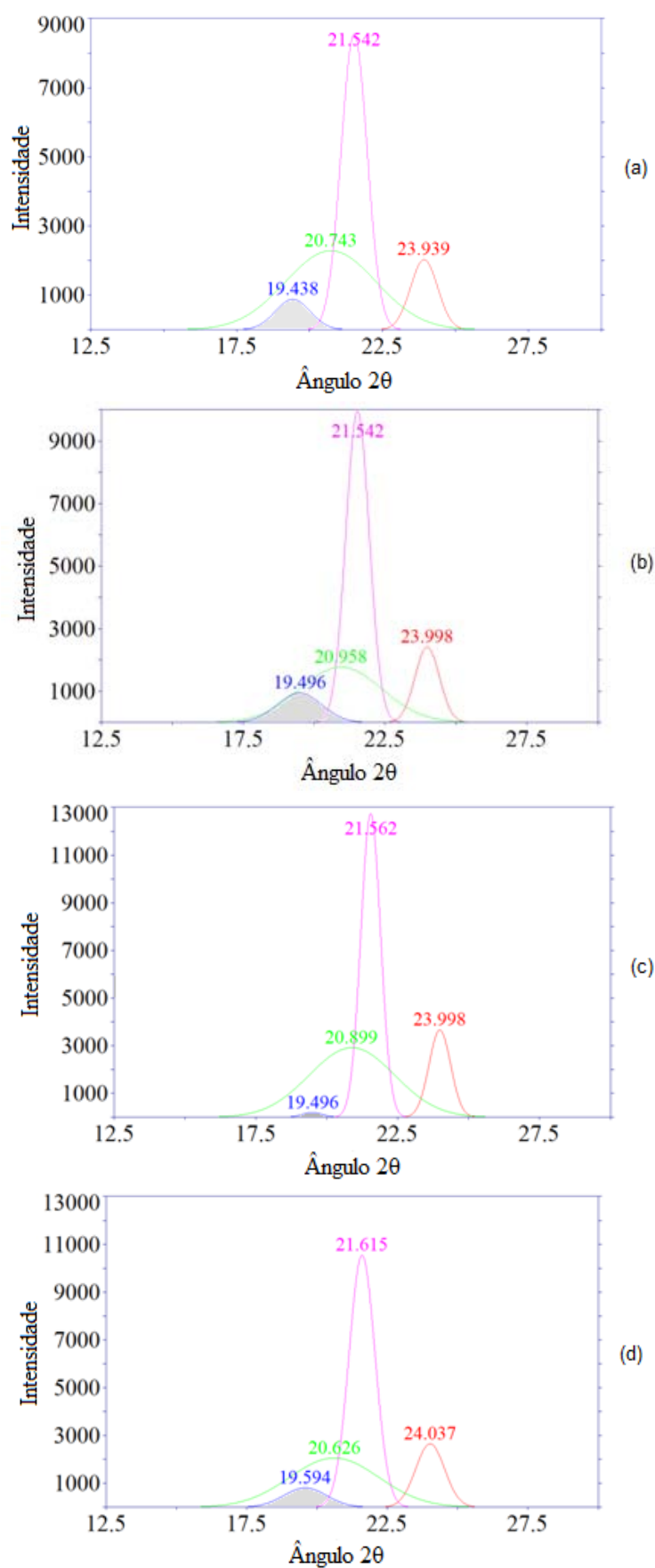


Figura 5.28 – Difrátogramas do PEUAMM, com deconvolução dos picos, processado no moinho Spex por: (a) 1 hora; (b) 4 horas; (c) 8 horas e (d) 16 horas.

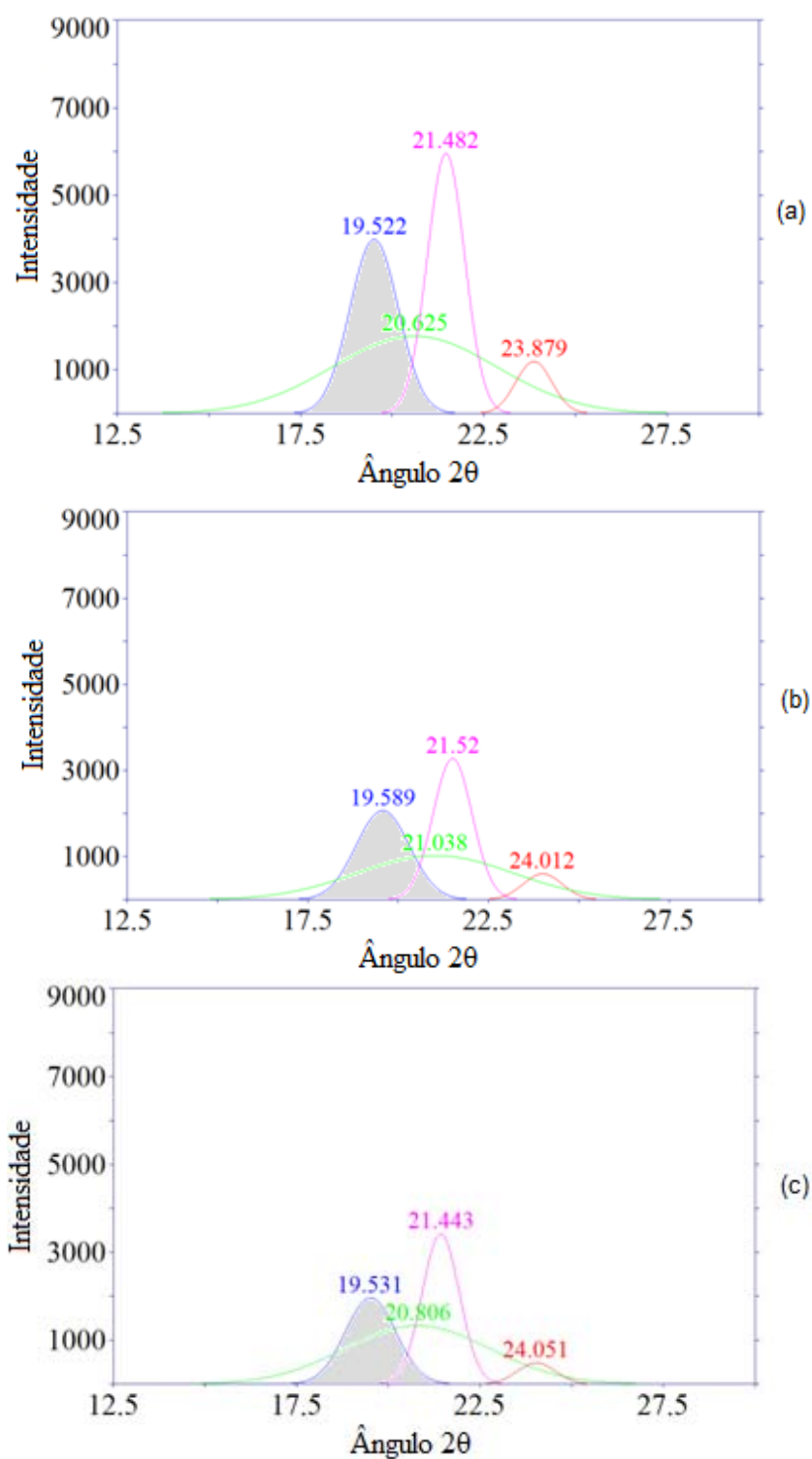


Figura 5.29 – Difratoigramas do PEUAMM, com deconvolução dos picos, processado no moinho Attritor por: (a) 5 horas; (b) 10 horas e (c) 15 horas.

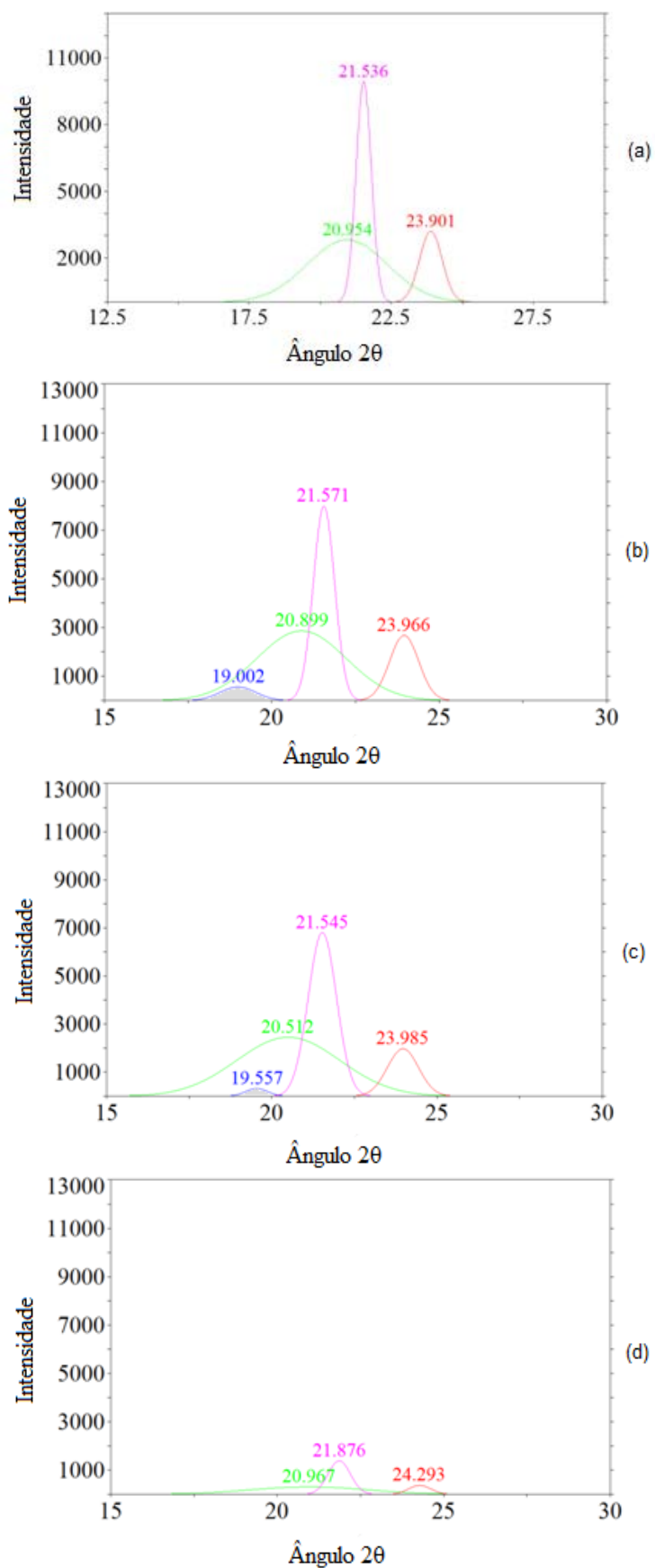


Figura 5.30 – Difractogramas do PEUAMM, com deconvolução dos picos, processado no moinho Planetário por: (a) 1 hora; (b) 4 horas; (c) 8 horas e (d) 24 horas.

No moinho Attritor verifica-se uma maior proporção da fase monoclinica, de acordo com a área do pico desta fase, do que nos outros moinhos. Isto pode ser devido ao tipo de moagem realizada no Attritor que gera um processo de cisalhamento no material, e conforme Castricum et al.¹³ este tipo de deformação provocada no polietileno pode transformar cristais estáveis ortorrômbicos em cristais metaestáveis monoclinicos. Castricum et al.¹³ também relaciona a transformação da fase monoclinica com o formato de *flakes* conforme observamos nas micrografias.

Outro ponto importante é que só foi utilizada refrigeração no moinho Attritor, o que pode ter interferido na maior transformação da fase monoclinica, já que esta se transforma em ortorrômbica em altas temperaturas, como observado por Hendra et al.¹¹. No moinho Spex, por ser o mais energético⁵⁴, a temperatura de moagem se eleva muito, então pode ter ocorrido a maior transformação de fase ortorrômbica para monoclinica entre os três moinhos, mas ocorrido a reversão com a elevação de temperatura, e o mesmo pode ter ocorrido para o moinho Planetário.

Para o moinho Attritor a proporção de fase monoclinica variou entre 23% e 26%, para o moinho Spex entre 4% e 9%, e para o moinho Planetário entre 0 e 4%. A tabela 5.3 mostra os valores de porcentagem da área do pico da fase cristalina metaestável monoclinica, em $2\theta=19^\circ$, com o tempo de moagem nos moinho Spex, Attritor e Planetário.

No gráfico da figura 5.31 pode-se visualizar melhor como a transformação da fase monoclinica foi muito maior no moinho Attritor que no Spex e Planetário. A energia de moagem não foi o fator determinante para a transformação da fase metaestável do polietileno, a monoclinica, já que o Spex é o mais energético⁵⁴, mas a refrigeração do frasco de moagem do Attritor pode ter sido essencial para a transformação desta fase.

Tabela 5.3 - % Fase monoclinica (pico $2\theta=19^\circ$) em relação ao tempo de moagem.

Moinho	Tempo de moagem (h)	% Fase monoclinica (pico $2\theta=19^\circ$)
Spex (UTECE® 4040)	1	6
	4	9
	8	4
	16	6
Attritor (UTECE® 4040)	5	26
	10	26
	15	23
Planetário (UTECE® 3040)	1	0
	4	4
	8	1
	24	0

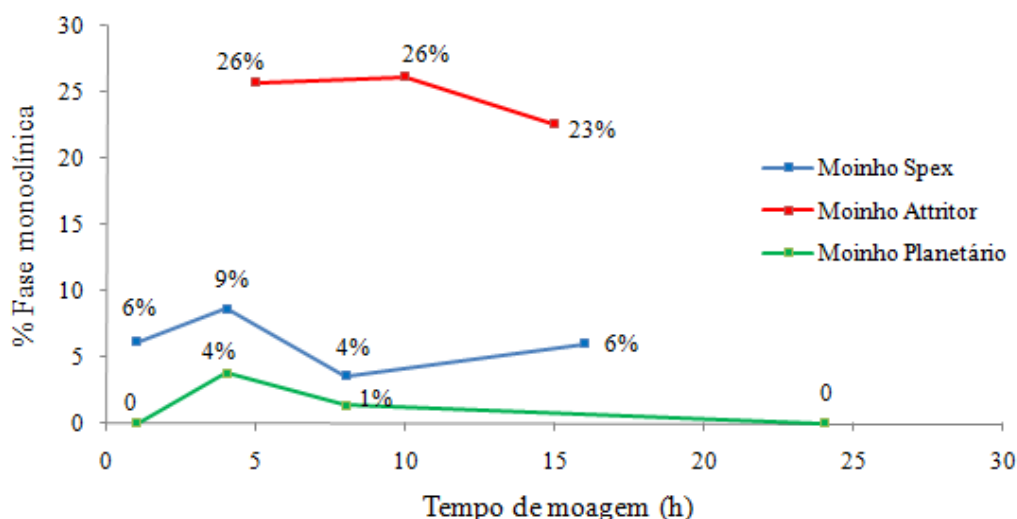


Figura 5.31 – Gráfico da % da fase monoclinica do PEUAMM pelo tempo de moagem nos moinhos Spex, Attritor e Planetário.

5.2.5 Temperaturas de moagem

Foi realizada a medição da temperatura durante a moagem nos moinhos Spex, Attritor e Planetário para verificar se o aumento da temperatura pode ter influenciado na transformação da fase monoclinica, já que esta sofre reversão para a fase ortorrômbica em temperaturas acima de $60-70^\circ\text{C}^{1,11}$.

As figuras 5.32, 5.33 e 5.34 são as curvas de temperatura dos moinhos Spex, Attritor e Planetário, respectivamente, em relação ao tempo de moagem. As medidas foram feitas na superfície dos frascos de moagem, não correspondendo exatamente à temperatura no interior do frasco. É uma medida indireta, mas de

acordo com o aumento obtido pode se avaliar se houve um grande aumento também durante o processamento. Pelas curvas observa-se que a temperatura para o moinho Attritor não tem um aumento significativo, já que o jarro é refrigerado, mas para os moinhos Spex e Planetário a temperatura foi até 50°C e 60°C, respectivamente.

Takacs⁵⁷ em seu estudo também realizou medidas indiretas, nas superfícies dos jarros, da temperatura de moagem em moinho de alta energia.

Pelas medidas indiretas destas temperaturas durante a moagem provavelmente para os moinhos Spex e Planetário atingiu-se a temperatura de reversão da fase monoclinica para ortorrômbica 60-70°C^{1,11}, e isto não ocorreu no moinho Attritor já que neste moinho não houve grande aumento de temperatura, que foi de 26 a 31°C. Isto seria umas das justificativas para a presença de maior proporção de fase monoclinica nos produtos processados no moinho Attritor.

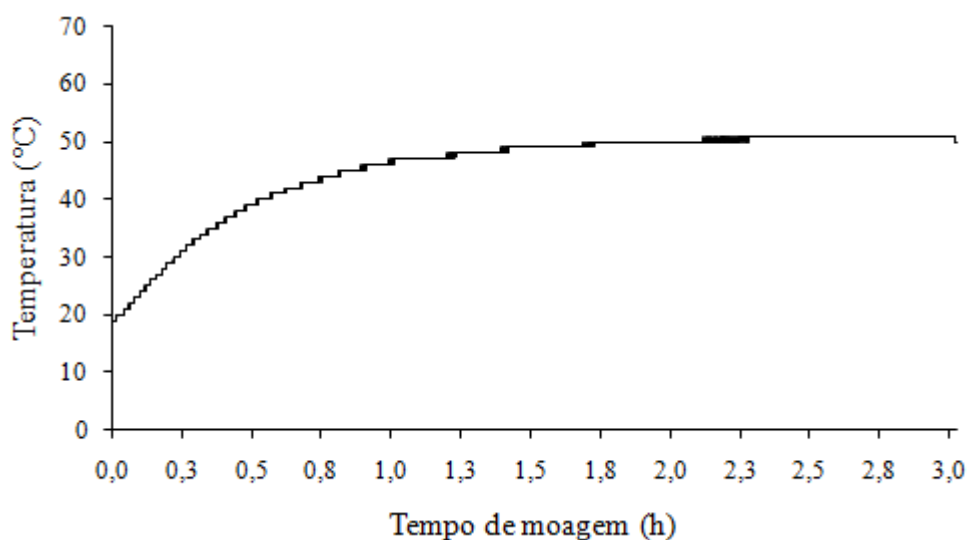


Figura 5.32 – Curva de temperatura por tempo de moagem no moinho Spex.

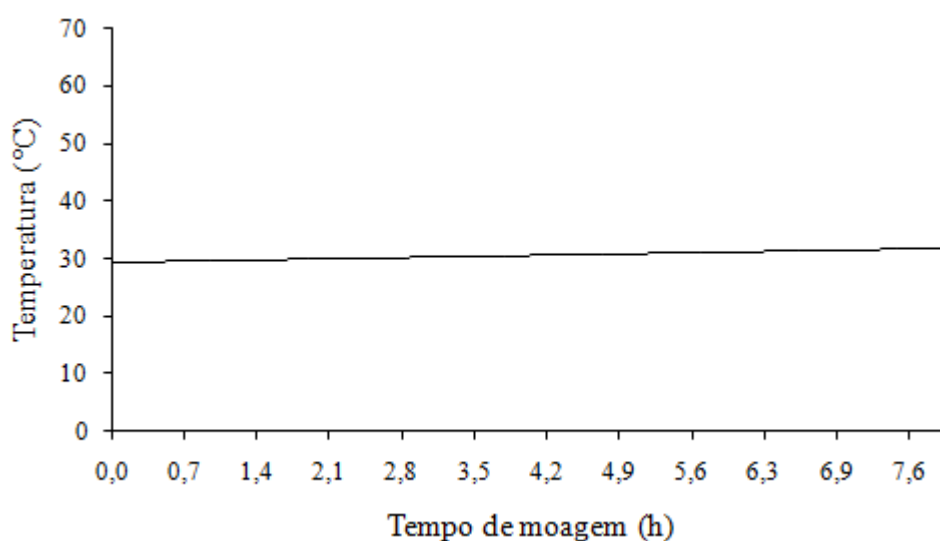


Figura 5.33 – Curva de temperatura por tempo de moagem no moinho Attritor.

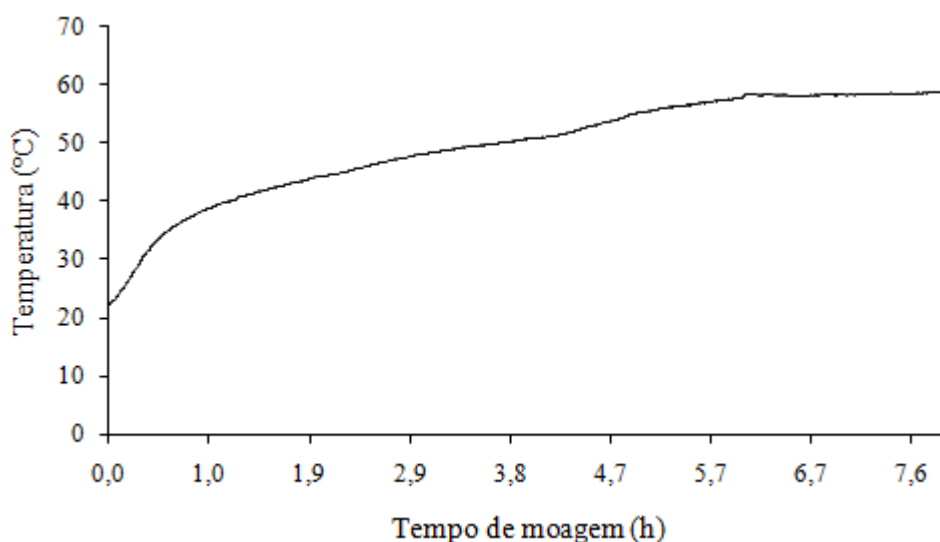


Figura 5.34 – Curva de temperatura por tempo de moagem no moinho Planetário.

5.2.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

Pela análise dos resultados da FRX, mostrados na tabela 5.5, verifica-se a contaminação de ferro no material processado, havendo uma tendência de quanto maior o tempo de moagem, maior é a contaminação. Esta contaminação deve-se ao tipo de frasco ou esferas utilizados durante a moagem, que eram de aço. Isto poderia ser evitado utilizando frascos e esferas de outro material, como frasco de polietileno de ultra alta massa molar.

Tabela 5.5 - Concentração de Fe no PEUAMM.

Material	Moinho	Tempo de Moagem (h)	Concentração de Ferro (%)	Concentração de Ferro (ppm)
UTEC [®] 3040	--	--	0,0003	3
UTEC [®] 4040			0,0000	0
UTEC [®] 6541			0,0003	3
UTEC [®] 4040	Spex	1	0,0130	130
		4	0,0665	665
		8	0,0632	632
		16	0,0603	603
UTEC [®] 4040	Attritor	5	0,0739	739
		10	0,3624	3624
		15	0,2156	2156
UTEC [®] 3040/6541	Spex	1	0,0188	188
		4	0,2719	2719
		8	0,0216	216
		16	0,0381	381
UTEC [®] 3040/6541	Attritor	5	0,0466	466
		10	0,0493	493
		15	0,3450	3450

5.2.7 Viscosidade Intrínseca

Pela viscosidade intrínseca calculou-se a massa molar viscosimétrica média e os valores estão na tabela 5.6. Verifica-se a mudança da massa molar com o tempo de moagem no moinho Spex e Attritor. Observa-se que o UTEC[®] 4040 processado no moinho Spex no início diminuiu a massa molar, depois aumentou. Isto pode confirmar a teoria que há rompimento de cadeias durante a moagem, formando radicais livres que podem formar novas ligações.

Provavelmente, pelo fato de o Spex ser mais energético⁵⁴ ele diminui mais a massa molar em menor tempo de moagem. No Attritor para tempos de moagem pequenos não há uma significativa mudança da massa molar, mudança esta que ocorre em tempos maiores.

Tabela 5.6 – Massa molar viscosimétrica média do polietileno de ultra alta massa molar.

Material	Moinho	Tempo de Moagem (h)	Massa Molar Viscosimétrica Média (10^6 g/mol)
UTEC [®] 4040	--	0	3,0
UTEC [®] 4040	Spex	8	0,8
	Spex	16	1,0
	Attritor	5	2,8
	Attritor	15	2,0
UTEC [®] 3040	--	0	2,7
UTEC [®] 6541	--	0	7,6
UTEC [®] 3040/6541	Spex	1	2,7
	Spex	16	1,2
	Attritor	5	3,2
	Attritor	15	2,2

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizada uma investigação sistemática da moagem do polietileno de ultra alta massa molar em três moinhos de alta energia: Moinho Spex, Moinho Attritor e Moinho Planetário. Os produtos de moagem foram caracterizados por várias análises: microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios x, fluorescência de raios x e viscosidade intrínseca.

Pela análise das micrografias, obtidas pela microscopia eletrônica de varredura e ótica, pode-se observar as mudanças morfológicas do PEUAMM sem processamento com a moagem de alta energia.

As diferenças entre as temperaturas de fusão, temperatura de cristalização e % de cristalinidade foram observadas pela análise de DSC dos PEUAMM sem moagem e o processado. Pela análise de DRX foi verificada a formação de picos da fase cristalina metaestável monoclínica pelos difratogramas dos produtos de moagem.

Foi utilizada a deconvolução de picos nos difratogramas de raios x e mostrou-se eficiente para identificar a porcentagem de fases cristalinas no PEUAMM.

7 CONCLUSÃO

As energias dos moinhos estão diretamente relacionadas com a velocidade de mudança morfológica das partículas, isto é, o aumento da razão de aspecto dos produtos de moagem.

As mudanças morfológicas dos produtos da moagem de alta energia afetam as temperaturas de fusão e cristalização detectadas no DSC.

A energia dos diferentes tipos de moinhos de alta energia pode estar relacionada com a maior transformação de fase cristalina ortorrômbica em monoclinica, mas a temperatura gerada no processo de moagem pode ter provocado a reversão da estrutura cristalina monoclinica em ortorrômbica.

Os produtos de moagem do moinho Attritor apresentaram a maior quantidade de fase monoclinica em função da menor temperatura de processamento.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos com moagem reativa, devido ao aumento da área superficial com a moagem de alta energia.
- Estudo das propriedades mecânicas do PEUAMM após a moagem de alta energia.
- Realizar a moagem variando temperaturas de moagem para observar as mudanças nas estruturas cristalinas do PEUAMM.
- Realizar a moagem do PEUAMM com outros polímeros, para formação de blends.

REFERÊNCIAS

- 1 PEACOCK, J. A. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications**. CRC Press, 2000. 544 p.

- 2 COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 1-13, jan./mar. 2003.

- 3 CORISH, P. J. **Concise Encyclopedia of Polymer Processing & Applications**. Oxford: Pergamon, 1992. 771 p.

- 4 RUBIN, I. I. **Handbook of plastic materials and technology**. New York: John Wiley & Sons, 1990. 1745 p.

- 5 KIHO, H.; PETERLIN, A.; GEIL, P. H. Polymer Deformation. VI. Twinning and Phase Transformation of Polyethylene Single Crystals as a Function of Stretching Direction. **Journal of Applied Physics**, North Carolina, v. 35, n. 5, p. 1599-1605, maio 1964.

- 6 RUSSEL, K. E.; HUNTER, B. K.; HEYHING, R. D. Monoclinic polyethylene revisited. **Polymer**, Canada, v. 38, n. 6, p. 1409-1414, abr. 1997.

- 7 JOO, Y. L.; HAN, O. H.; LEE, H. K.; SONG, J. K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylenelene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. **Polymer**, v. 41, p. 1355-1368, 2000.

- 8 HENDRA, P. J.; TAYLOR, M. A.; WILLIS, H. A. Plastic deformation in linear polyethylene. **Polymer**, Reino Unido, v. 26, p. 1501-1506, set. 1985.

- 9 WITTMANN, J. C.; LOTZ, B. Epitaxial crystallization of monoclinic and orthorhombic polyethylene phases. **Polymer**, França, v. 30, p. 27-34, jan. 1989.

- 10 SETO, T.; HARA, T.; TANAKA, K. Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 7, n. 1, p. 31-42, jan. 1968.

- 11 HENDRA, P. J.; TAYLOR, M. A.; WILLIS, H. A. Plastic deformation in linear polyethylene. **Polymer**, Reino Unido, v. 26, p. 1501-1506, set. 1985.

12 WITTMANN, J. C.; LOTZ, B. Epitaxial crystallization of monoclinic and orthorhombic polyethylene phases. **Polymer**, França, v. 30, p. 27-34, jan. 1989.

13 CASTRICUM, H. L. et al. A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene. **Materials Science Forum**, Amsterdam, v. 235-238, p. 211-216, 1997.

14 ASM International. **Engineered Materials Handbook**. v. 2: Engineering Plastics, p. 167-171, nov. 1988.

15 BRASKEM. **Catálogo Braskem**, 2007.

16 WELLS, G. J.; RAY, W. H.; KOSEK, J. Effects of Catalyst Activity Profiles on Polyethylene Reactor Dynamics. **AIChE Journal**, v. 47, n. 12, p. 2768-2780, maio 2001.

17 CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros**: um texto para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. rev. ampl. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

18 BRASKEM. Extrusion Ram. **Boletim técnico**, 2002.

19 NEOPLAST. Disponível em:
<http://www.neoplastindia.com/down_stream equipments.html>. Acesso em: 25 jun. 2009.

20 HULL, J. L. Processing of Thermosets. In: HARPER, C. A. **Modern Plastics Handbook**. United States: McGraw-Hill, 2000. cap. 6, p. 6.1-6.37.

21 OWENS CORNING. Disponível em:
<<http://www.owenscorning.com.br/processos.asp>>. Acesso em: 25 jun. 2009.

22 GRISKEY, R. G. **Polymer Process Engineering**. New York: Chapman & Hall. 1995. 478 p.

23 SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Material Science and Engineering**, New York, v. 46, p. 1-184, fev. 2001.

24 BENJAMIN, J.S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v.1, p. 2943-2951, out. 1970.

25 FROES, F. H et al. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. **Material Science and Engineering**, New York, v. A192/193, p. 612-623, abr. 1995.

26 BENJAMIN, J. S.; VIOLIN, T. E. The Mechanism of Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, New York, v. 5, p. 1929-1933, ago. 1974.

27 MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel material synthesis by mechanical alloying/milling. **Internacional Materials Reviews**, v. 43, p. 101-141, 1988.

28 CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Utilização da moagem de alta energia no processamento de materiais. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, São Paulo, 2003.

29 UNION PROCESS. Disponível em: < <http://www.unionprocess.com/>>. Acesso em: 1 fev. 2008.

30 DELTALABO. Disponível em:
< http://www.deltalabo.fr/fr/ab_gp_family.php?gam=8&fam=130>. Acesso em: 15 set. 2007.

31 HONMA, T.; KURIYAMA, M.; KANDA, Y.; HASEGAWA, M. Grinding Rate of a Ball Mill Operated Under Centrifugal Force. **Kona**, n. 4, p. 54-60, 1986.

32 SMITH, A. P. et al. High- energy mechanical milling of poly(methyl methacrylate), polyisoprene and poly(ethylene-*alt*- propylene). **Polymer**, v. 41, p. 6271-6283, 2000.

33 FONT, J.; MUNTASELL, J. Effect of ball milling on semicrystalline bisphenol A polycarbonate. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 681-687, 2000.

34 FONT, J.; MUNTASELL, J., CESARI, E. Effect of milling on the thermal behavior of poly(ethylene terephthalate). **Thermochimica Acta**, v. 333, p. 169-172, 1999.

35 FONT, J.; MUNTASELL, J., CESARI, E. Poly(butylene terephthalate) poly(ethylene terephthalate) mixtures formed by ball milling. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n.1, p. 157-165, 1999.

-
- 36 MARTIN, J. P.; McCartney, S. R.; KANDER, R. G. An investigation of the microstructure of a cryogenically mechanically alloyed polycarbonate-poly (aryl ether ether ketone) system. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 195-200, 2003.
- 37 SHAW, W. J. D. Current Understanding of Mechanically Alloyed Polymers. **Materials Science Forum**, v. 262-272, p. 19-30, 1998.
- 38 BAI, C. Structural changes in poly(ethylene terephthalate) induced by mechanical milling. **Polymer**, v. 41, p. 7147-7157, 2000.
- 39 CABRAL, J. G. et al. Blending of PHB using high-energy ball milling process. **PPS 2004 Américas Regional Meeting Proceedings**, v. 1, p. 296-297, 2004.
- 40 SMITH, A. P. et al. Cryogenic Mechanical Alloying of Poly(methyl methacrylate) with Polyisoprene and Poly(ethylene-*alt*-propylene). **Macromolecules**, v. 33, p. 2595-2604, 2000.
- 41 CAVALIERI, F.; PADELLA, F.; BOURBONNEUX, S. High-energy mechanical alloying of thermoplastic polymers in carbon dioxide. **Polymer**, v. 43, p. 1155-1161, 2002.
- 42 STRANZ, M.; KÖSTER, U. Structural changes during cryogenic mechanical milling of iPP/sPS blends. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5275-5277, 2004.
- 43 STRANZ, M.; KÖSTER, U. Irreversible structural changes in cryogenic mechanically milled isotactic polypropylene. **Colloid Polymer Science**, v. 282, p. 381-386, 2004.
- 44 ISHIDA, T. Mechanical Alloying of Polytetrafluoroethylene with Polyethylene. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 623-628, 1994.
- 45 CASTRICUM, H. L.; YANG, H.; BAKKER, H.; VANDEURSEN, J. H. A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene. **Materials Science Forum**, v. 235, p.211-216, 1997.
- 46 BARBOSA, A. P. C.; STRANZ, M.; KATZENBERG, F.; KOSTER, U. Cryogenic mechanical milling of high density polyethylene. **E-polymers**, n. 96, 2009.

47 BRASKEM. Folha de dados. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/folha_dados.aspx?id=1&linha=Poliolefinas&familia=UTEC>. Acesso em: 04 ago. 2008.

48 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials**. (ASTM D 4020 – 01a).

49 JAUFFRÈS, D.; LAME, O.; VIGIER, G.; DORÉ, F. Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. **Polymer**, v. 48, p. 6374-6383, out. 2007.

50 FARM, D. F.; BRAIN, A. A. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. **Biomaterials**, v. 18, p. 1677-1685, 1997.

51 WU, J. J.; BUCKLEY, C. P.; O'CONNOR, J. J. Mechanical integrity of compression-molded ultra high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions. **Biomaterials**, v. 23, p. 3773-3783, 2002.

52 LOOS, J. ARNDT-ROSENAU, M.; WEINGARTEN, U., et al. Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions. **Polymer Bulletin**, v. 48, p. 191-198, 2002.

53 OLMOS, D.; DOMÍNGUEZ, P. D.; CASTRILLO, P. D.; GONZALEZ-BENITO, J. Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO₂ nanoparticles. **Polymer**, v. 50, p. 1732-1742, 2009.

54 MAURICE, D.; COURTNEY, T.H. The Physics of Mechanical Alloying: A First Report. **Metallurgical Transactions**, v. 21A, p. 289-303, fev. 1990.

55 LIMA, C. A. S.; DITZEL, F. L.; GABRIEL, M. C.; PINHEIRO, L. A.; CARVALHO, B. M.; CINTHO, O. M. Caracterização do PEUAMM e blendas de PEAD e PEUAMM processado via moagem de alta energia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABPol, 2009. 1 CD-ROM.

56 ALLEN, G.; BEVINGTON, J. C. **Comprehensive Polymer Science**. Pergamon Press: Oxford, 1989, v. 2.

57 TAKACS, L. Self-Sustaining Reactions Induced by Ball Milling. **Progress in Materials Science**, v.47, p. 355-414, 2002.