

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A FRIO DO POLIETILENO DE ULTRA
ALTO PESO MOLECULAR**

Bernadete Argolo Bittencourt

Campina Grande
Julho/2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A FRIO DO POLIETILENO DE ULTRA
ALTO PESO MOLECULAR**

Bernadete Argolo Bittencourt

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

Orientadora: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Tomás Jéferson Alves de Melo

Campina Grande
Julho/2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B624m

2008 Bittencourt, Bernadete Argolo.

Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular
/ Bernadete Argolo Bittencourt. – Campina Grande, 2008.

108f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Dr^a. Edicleide Maria Araújo.

1. Polietileno. 2. Compressão a Frio. 3. Resistência a Verde. I. Título.

CDU – 678.742.2(043)

CURRÍCULUM VITAE

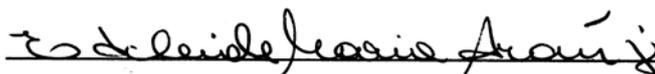
Tecnólogo em Processos Petroquímicos pelo CENTEC (1983).

**MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A FRIO DO POLIETILENO DE ULTRA
ALTO PESO MOLECULAR**

Bernadete Argolo Bittencourt

Dissertação aprovada em 30 de julho de 2008, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

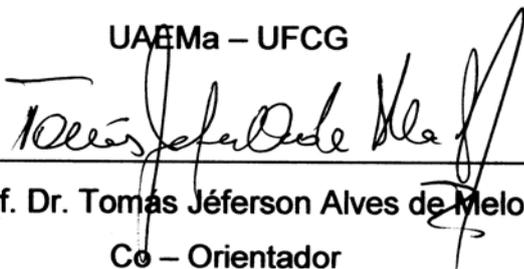
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo

Orientadora

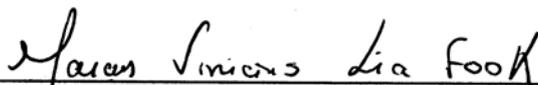
UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Co – Orientador

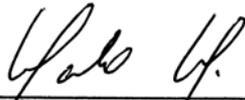
UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Examinador Interno

UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Examinador Externo

SENAI - CIMATEC

AGRADECIMENTOS

Ao SENAI – CIMATEC (BA) em nome de Manuel Alpire pela oportunidade de trazer o curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG, possibilitando o meu ingresso neste curso.

À Braskem, em especial a minha Líder Mônica Evangelista pela disponibilidade de recursos materiais e financeiros para realização do mestrado e pelo apoio e incentivo dados durante este período.

Aos professores da UFCG que ministraram as disciplinas do curso de Mestrado, pela paciência, tolerância, apoio, incentivo e dedicação empenhada.

À minha família pela paciência, compreensão, apoio e incentivo que foram fundamentais para a conclusão da dissertação.

Aos meus colegas da Braskem pelo apoio técnico e incentivo que foram imprescindíveis para realização deste trabalho: Antenor, Manoela, Ricardo Magnani, Aragão, Talma, Patrícia, Renato, Allan, Priscila, Daniela, Janice, Grazielle, Leonardo, Kelley e Adillys.

Ao Engenheiro de Materiais Jadeilson Porto, pelo apoio e incentivo dados durante o período de estágio na Qualificação.

À Dr^a Adriane Simanke pelo apoio, amizade, iniciativa e dedicação empenhada.

Aos estagiários da Braskem do curso de Engenharia de Materiais, Walber Alexandre Nascimento e Luiz Fernando Belchior pelo empenho, incentivo e dedicação que possibilitaram a conclusão da dissertação.

Ao Professor, Dr. Tomás Jéferson pela co-orientação, amizade e incentivo.

À Professora, Dr^a. Edcleide Maria Araújo pela orientação, apoio e dedicação empenhada.

MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A FRIO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas quais características do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) conferem adequada estabilidade dimensional e resistência a verde para peças moldadas por compressão a frio. Para isso, foram selecionados quatro materiais de PEUAPM de dois produtores do mercado, sendo que dois desses materiais já possuem aplicação no mercado para utilização em compressão a frio. As amostras dos pós foram caracterizadas através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), tamanho de partícula, absorção de óleo, fluidez do pó, densidade de compactação, densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com as amostras foram preparados corpos de prova por moldagem por compressão a frio para verificar a resistência a verde. A confecção das pré-formas foi conduzida variando-se parâmetros de prensagem (pressão, temperatura e tempo). As propriedades foram avaliadas por ensaio de tensão de resistência a flexão, expansão, densidade a verde e microscopia eletrônica de varredura. Ficou evidente que as características da partícula (tamanho, distribuição de tamanho e morfologia) foram determinantes nas propriedades das pré-formas avaliadas. O aumento da pressão e temperatura de prensagem conduziu a uma melhor compactação, proporcionando maior valor de resistência a verde, sendo que a temperatura teve maior impacto para uma determinada amostra.

COLD COMPRESSION MOLDING OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate which features of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) confer good dimensional stability and green strength resistance to cold compression molded parts. Four different UHMWPE grades were selected from two specific producers, where two of them are already commercially applied to cold-compression market. Sample powders were characterized through intrinsic viscosity, differential scanning calorimetry (DSC), sieving analysis, oil absorption, powder flowability, tap density, bulk density and scanning electron microscopy (SEM). Specimens were prepared by cold-compression in order to evaluate the green-strength characteristics. Pre form confection was conducted by varying pressing parameters (temperature, pressure and time). Sample properties were evaluated by flexural test, green density and SEM. It was observed that the particle characteristics (particle size, particle size distribution and morphology) have great influence on the pre form properties. An increase in temperature and pressure parameters caused improvement in local specimen compaction, where a higher value of green strength takes place.

PUBLICAÇÕES

BITTENCOURT et al. *PEUAPM – Apresentação da Técnica de Ensaio de Tensão Elongacional (ZST) Como uma Característica da Viscosidade de Materiais de Ultra Alto Peso Molecular*. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 9, 2007, Campina Grande. Campina Grande: UFCG, 2007. p. 112.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
PUBLICAÇÕES.....	IV
SUMÁRIO.....	V
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)	5
3.1.1. Polimerização de Olefinas.....	7
3.1.2. Morfologia da partícula.....	9
3.1.3. Propriedades e aplicações.....	10
3.1.4. Processamento do PEUAPM.....	12
3.1.4.1. Moldagem por Compressão a Quente.....	12
3.1.4.2. Extrusão RAM.....	13
3.1.4.3. Gel Spinning.....	13
3.1.4.4. Extrusão e calandragem com sílica.....	14
3.2. Revisão Bibliográfica Específica – Moldagem por Compressão a Frio.....	15
3.2.1. Influência da morfologia, tamanho e distribuição de partícula no processo de compactação a frio.....	16
3.2.2. Parâmetros de prensagem – Compactação do pó.....	17
3.2.3. Modelos de Empacotamento de Partículas.....	20
3.2.3.1. Modelo de Furnas.....	21
3.2.3.2. Modelo de Andreasen.....	22

3.2.3.3. Modelo de Alfred.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. Materiais	24
4.2. Métodos.....	25
4.2.1. Caracterização dos materiais.....	25
4.2.1.1. Peso Molecular Viscosimétrico – ASTM D 4020.....	25
4.2.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – ASTM D 3418-03.....	25
4.2.2. Caracterização das amostras em pó.....	27
4.2.2.1. Por densidade.....	27
4.2.2.2. Fluidez do pó – ASTM D1895-03 (A)	29
4.2.2.3. Determinação da distribuição e do tamanho de partículas – ASTM D1921.....	29
4.2.2.4. Porosimetria do pó	30
4.2.2.5. Medida de Área Superficial Específica por Adsorção Gasosa – Método de B.E.T.....	31
4.2.2.6. Morfologia do pó.....	32
4.2.3. Moldagem por Compressão a frio e caracterização das amostras obtidas.....	32
4.2.3.1. Moldagem das amostras.....	32
4.2.3.2. Ensaio mecânico por flexão – ASTM D 790 (A).....	35
4.2.3.3. Expansão: método interno.....	36
4.2.3.4. Densidade a verde.....	36
4.2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1. Caracterização das amostras.....	38
5.2. Caracterização das amostras em pó.....	39
5.3. Caracterizações das amostras obtidas por moldagem por compressão a frio.....	45
5.3.1. Tensão de Resistência a Flexão (TRF) obtida por ensaio de Flexão.....	45
5.3.2. Caracterização das pré-formas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
5.3.3. Expansão.....	49

5.4. Variação dos Parâmetros de prensagem.....	52
5.4.1. Variação da Pressão.....	52
5.4.2. Variação da Temperatura.....	58
5.4.3. Variação do Tempo.....	60
6. CONCLUSÕES.....	63
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	65
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
9. ANEXOS.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparação das propriedades do PEUAPM em relação aos demais polietilenos.....	6
Tabela 4.1 – Principais Propriedades dos Materiais sinterizados.....	24
Tabela 4.2 – Seqüência de prensagem para as amostras estudadas.....	33
Tabela 5.1 – Peso molecular, densidade teórica (Dt) e propriedades térmicas das amostras.....	39
Tabela 5.2 – Tamanho de partícula, densidades e fluidez do pó das amostras.....	40
Tabela 5.3 – Medida da razão de aspecto (H/L) das partículas agrupadas por tamanho.....	44
Tabela 5.4 – Porosimetria por intrusão de mercúrio, absorção de óleo e medida de área superficial.....	45
Tabela 5.5 – Resultados de TRF avaliadas na condição padrão de 25°C, 30 MPa, 30 seg.....	46
Tabela 5.6 – Resultada de expansão na direção axial.....	49
Tabela 5.7 – Resultada de expansão na direção transversal.....	50
Tabela 5.8 – Resumo da caracterização dos pós e pré-formas.....	52
Tabela 5.9 – TRF e DVR em função da pressão de compactação.....	55
Tabela 5.10 – Tensão de resistência à flexão (TRF) e densidade à verde relativa (DVR) em função da temperatura.....	58
Tabela 5.11 – Tensão de resistência à flexão (TRF) e densidade à verde relativa (DVR) em função do tempo.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Peças fabricadas com pré-forma de PEUAPM.	2
Figura 3.1 – Comparação entre moléculas de polietileno.....	7
Figura 3.2 – Molécula de PEUAPM.....	9
Figura 3.3 – Comparação entre moléculas de Polietilenos.....	10
Figura 3.4 – Resistência ao Impacto Charpy.....	10
Figura 3.5 – Desgaste por abrasão.....	11
Figura 3.6 – Moldagem e usinagem das placas.....	12
Figura 3.7 – Extrusão RAM de um tubo: (a) mecanismo vibratório de alimentação, (b) funil alimentador, (c) zona de compactação, (d) acionador hidráulico, (e) pistão anular, (f) material já compactado, (g) anel de resfriamento do funil de alimentação, (h) elemento de aquecimento, (i) extrudado contínuo, (j) anel de resfriamento do extrudado, (k) suporte do tarugo.....	13
Figura 3.8 – Morfologia de fibras de PEUAPM e PE.....	14
Figura 3.9 – Separadores de bateria.....	15
Figura 3.10 – Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grossas; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partícula.....	20
Figura 4.1 – Kit de densidade aparente.....	28
Figura 4.2 – Sistema para determinação da densidade de empacotamento.....	29
Figura 4.3 – Prensa utilizada para moldagem dos corpos de prova.....	34
Figura 4.4 – Molde utilizado para a confecção das pré-formas.....	34
Figura 4.5 – Corpo de prova obtido.....	35
Figura 4.6 – Máquina de Ensaio Universal Instron.....	36
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica por peneira.....	40

Figura 5.2 – Micrografias MEV das 4 amostras: A, A1, B e C com ampliação de 50, 500 e 3000 X respectivamente. As figuras podem ser melhor visualizadas no Anexo B.	42
Figura 5.3 – Formas propostas pela metalurgia do pó.....	43
Figura 5.4 – Modelo de cálculo da razão de aspecto (H/L).....	44
Figura 5.5 – Micrografias obtidas por MEV da superfície externa com ampliação de 100X.....	47
Figura 5.6 – Micrografias obtidas por MEV das amostras fraturadas. (Ampliação 1000X).....	48
Figura 5.7 – Variação da espessura em função do tempo. Direção axial.....	50
Figura 5.8 – Variação da largura em função do tempo. Direção transversal.	51
Figura 5.9 – Curva da densidade a verde relativa (DVR) em função da pressão de compactação.....	54
Figura 5.10 – Curva de compressibilidade em função da TRF.....	55
Figura 5.11 – Tensão de resistência à flexão (TRF) em função da densidade a verde relativa (DVR).....	56
Figura 5.12 – Curvas de compressibilidade baseadas no parâmetro de densificação. Dados experimentais ajustados à equação (3) para partículas de PEUAPM.	57
Figura 5.13 – Variação da tensão de resistência à flexão (TRF) em função da temperatura.....	59
Figura 5.14 – Micrografias obtidas por MEV das amostras moldadas a 80°C. Ampliação 500 X.....	60
Figura 5.15 – Variação da tensão de resistência à flexão (TRF) em função do tempo.....	61
Figura 5.16 – Efeito da pressão de compactação, temperatura e tempo na tensão de resistência à flexão.....	62
Figura 5.17 – Efeito da pressão de compactação, temperatura e tempo na DVR.....	63

SÍMBOLOS E ABREVIações

- a – constante que depende da temperatura, do tipo de polímero e do solvente utilizado;
- b – largura;
- CPFT – porcentagem acumulada menor que;
- D_{ap} – densidade aparente;
- D_s – diâmetro da menor partícula;
- D_L – diâmetro da maior partícula;
- D_p – diâmetro da partícula;
- DP – parâmetro de densificação;
- Dp50 – tamanho médio de partícula.
- D_s – diâmetro da menor partícula;
- D_t – densidade teórica;
- DV – densidade à verde;
- DVR – densidade à verde relativa;
- F – força aplicada;
- h – espessura;
- H/L – razão de aspecto;
- K – constante que depende da temperatura, do tipo de polímero o do solvente utilizado;
- L – distância entre os apoios;
- MEV – microscopia eletrônica de varredura;
- PE – polietileno;
- PVC – poli (cloreto de vinila);
- q – módulo ou coeficiente de distribuição;
- T_{m1} – temperatura de fusão cristalina para a 1^a corrida;
- T_{m2} – temperatura de fusão cristalina para a 2^a corrida;
- TRF – Tensão de Resistência à Flexão;
- UTEC[®] – polietileno de ultra alto peso molecular da Braskem S/A;
- X_c – grau de cristalinidade;
- X_{c1} – grau de cristalinidade para a 1^a corrida;

X_{c2} – grau de cristalinidade para a 2ª corrida;

ΔH_1 – entalpia de fusão para a 1ª corrida;

ΔH_2 – entalpia de fusão para a 2ª corrida;

ρ_a – densidade para um PE perfeitamente amorfo.

ρ_c – densidade para um PE perfeitamente cristalino;

\bar{M}_v – peso molecular viscosimétrico médio;

\bar{r} – razão entre o volume das partículas em uma malha, pelo da malha imediatamente inferior;

$[\eta]$ – viscosidade intrínseca.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Sangeeta e Jog (2000), a tecnologia de processamento do pó é uma técnica que vem sendo muito utilizada dentro de uma variedade de especialidades, tais como metalurgia, cerâmica e farmacêutica. Esta técnica é também usada para o processamento de polímeros de alto peso molecular tais como o poli(tetrafluoretileno) (PTFE) e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). Os métodos de processamento por fusão tais como a moldagem por injeção não podem ser usados para estes polímeros devido à sua alta viscosidade no estado fundido nas temperaturas de processamento. Como resultado, estes polímeros podem ser processados por técnicas de processamento do pó, a qual envolve compactação a frio dos pós poliméricos seguidos por sinterização das pré-formas a temperaturas elevadas. As propriedades destes materiais particulados são governadas pelo número de variáveis do processo empregadas durante a etapa de compactação e sinterização. A compactação envolve a aplicação de pressão no pó dentro de um molde fechado. Durante o processo de compactação ocorre o rearranjo das partículas dentro do molde, seguida da deformação elástica nos pontos de contato entre as partículas e, finalmente, a compressão do material tomando a forma do molde. Parâmetros importantes do processo são: a pressão de compactação e a taxa de aplicação da pressão. Outro fator importante que afeta o desempenho destes produtos é a característica do pó que está relacionada com tamanho, distribuição, superfície e forma das partículas, como também a escoabilidade, densidade aparente, que podem afetar a densidade de empacotamento e compactabilidade. A técnica de compactação de pó foi investigada dentre outros autores por: Halldin e Kamel (1977), Truss et al. (1980) e Han et al. (1981) que usaram a compactação à temperatura ambiente (compactação a frio) dos pós de PEUAPM sob alta pressão, seguido por livre sinterização das peças a verde.

O processo de sinterização consiste no tratamento por aquecimento de produtos poliméricos compactados ou de pré-formas em um sistema com uma programação de temperatura bem controlada. A temperatura e o tempo são

definidos levando-se em consideração os vários processos que ocorrem durante o ciclo de sinterização. O primeiro processo que ocorre na pré-forma é a fusão das partículas do polímero, seguida pela coalescência, onde a força dirigida para esse processo é a redução da energia livre interfacial, e finalmente a solidificação. Para um PEUAPM, as variáveis que devem ser consideradas no processo de sinterização é a morfologia da partícula, pressão de compactação, temperatura de sinterização e taxa de resfriamento (JOG, 1993).

O processamento por compressão a frio, com posterior sinterização para PEUAPM, é utilizado para a fabricação de peças mais complexas ou compostas com outros materiais, como a borracha. A Figura 1.1, ilustra uma aplicação de PEUAPM usado como pré-forma. Nesse processo o pó é compactado a frio formando uma pré-forma que será unida a outro material para posterior sinterização, tomando-se assim a forma final da peça. Desta maneira, a resistência da pré-forma e a estabilidade dimensional são de fundamental importância para continuidade do processo, pois no seu transporte para prensa de aquecimento, a peça não pode perder sua forma original, quebrando-se ou se desmanchando e, assim, para se conseguir a propriedade desejada, torna-se necessário um bom entendimento do processo de prensagem e das características da partícula.

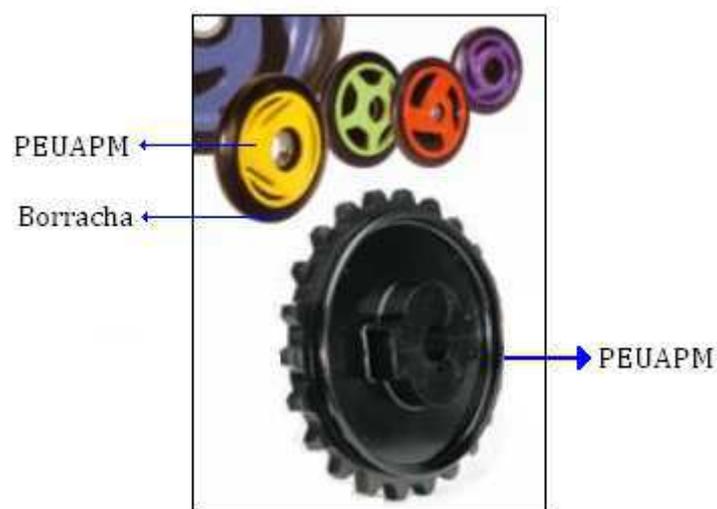


Figura 1.1 - Peças fabricadas com pré-forma de PEUAPM. (Fonte: Catálogo PPD, 1998).

Estudos encontrados sobre a compactação a frio do PEUAPM datam da década de 80. Como nos últimos tempos foram sintetizados produtos com melhores propriedades mecânicas, não se sabe o quanto isso afetou na morfologia da partícula e, conseqüentemente, nas propriedades de resistência a verde de peças obtidas com pós de PEUAPM. Esta foi a principal motivação para o presente trabalho. Por isso, pretende-se com este estudo mostrar como a morfologia, o tamanho e a distribuição de partícula associados às condições de processamento podem ser empregados como ferramentas básicas para previsão, controle e otimização do processamento do PEUAPM por compressão a frio com o intuito de obter produtos de alto desempenho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo estudar a relação entre as variáveis do processo de compressão a frio do PEUAPM, com as características da partícula para entender melhor a propriedade de resistência a verde. As características da partícula (morfologia, tamanho e distribuição de partícula) foram determinadas e parâmetros de prensagem (tempo, temperatura e pressão) variados e relacionados com a resistência a verde das pré-formas obtidas.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os pós das amostras quanto a propriedades térmicas, peso molecular viscosimétrico médio (\bar{M}_v), distribuição e tamanho de partícula, fluidez do pó, densidade aparente, densidade de empacotamento, porosimetria, área superficial e morfologia (MEV), para correlacionar com a resistência à verde da pré-forma.
- Moldar as pré-formas em uma condição padrão (30 MPa, 25 °C, 30 segundos), determinar a Tensão de Resistência a Flexão (TRF), expansão, densidade a verde (DV) e caracterizar por MEV.
- Variar os parâmetros de prensagem (pressão, temperatura e tempo) e, dessa forma, avaliar o impacto de cada parâmetro nas propriedades finais (TRF e DVR).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, encontram-se dobradas em zig-zag perpendiculares ao plano da cadeia principal. Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados (Coutinho et al., 2003):

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

Um dos tipos de polietilenos de uso mais comum é o polietileno de alta densidade (PEAD). O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e injeção, sendo considerado um plástico de uso geral (*commodities*).

Um tipo especial de polietileno é o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). Segundo a norma ABNT NBR 14922 (2003), o PEUAPM é um polímero sintético composto de cadeias parafínicas, lineares ou ramificadas, cujo peso molecular médio é igual ou superior a $2,5 \times 10^6$ g/mol. O PEUAPM apresenta cadeias até 10 vezes maiores do que PEAD. Na Figura 3.1, pode-se fazer uma comparação entre os diferentes tamanhos de cadeia polimérica para os tipos de polietilenos usuais. Seu elevado peso molecular resulta em propriedades únicas a este polímero como altíssima resistência à abrasão e ao impacto, e baixo coeficiente de fricção, o que o torna um material

auto-lubrificante e considerado como um plástico de engenharia. Na Tabela 3.1, estão apresentadas as características dos vários tipos de polietilenos produzidos em comparação com o PEUAPM.

Tabela 3.1 – Comparação das propriedades do PEUAPM em relação aos demais polietilenos.

Testes DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos polietilenos			PEUAPM
		Baixa	Média	Alta	
Físicas					
D(53479)	Densidade (g/cm ³)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mecânicas					
D(53455)	Resistência à tração (10 ² Kgf/cm ²)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão (10 ⁴ Kgf/cm ²)	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256 (ASTM)	Resistência ao impacto (kg)	Não quebra	---	---	Não quebra
D785 (ASTM)	Dureza Rockwell R	10	15	65	67
Térmicas					
D(52612)	Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s cm ² °C/cm)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
D(52328)	Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C)	20	15	14	15
D(53461)	Temperatura de deflexão (°C)	32-42	42-50	45-50	50
Ópticas					
D(542)	Índice de refração	1,5	1,52	1,52	---
D1003(ASTM)	Transmitância	4-50	40-50	10-50	---

Fonte: Coutinho et al. (2003).

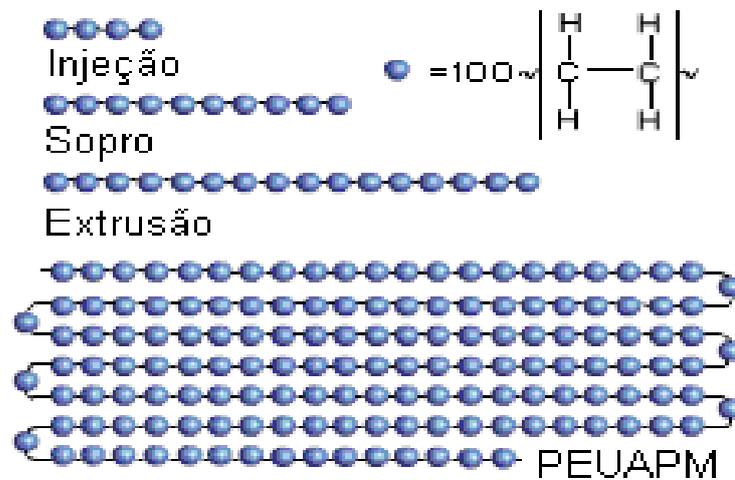


Figura 3.1 – Comparação entre moléculas de polietileno. (Fonte: Braskem S/A, 2008).

3.1.1. Polimerização de Olefinas

Os primeiros catalisadores de coordenação surgiram quando, em 1953, K. Ziegler e colaboradores descobriram acidentalmente que traços de níquel catalisavam a reação (oligomerização de etileno em presença de compostos de alquil alumínio). Ziegler estudou a ação de várias misturas de sais de metais de transição com alquil alumínio e concluiu que metais dos grupos IV e VI polimerizavam o etileno a pressões e temperaturas moderadas (10-20 atm; 50-75°C); em particular, o titânio apresentava alta atividade e conduzia a elevados pesos moleculares. Outra novidade era que o polietileno (PE) assim produzido era constituído por cadeias lineares (polietileno linear de alta densidade). Por outro lado, G. Natta e colaboradores (1954) descobriram, um ano mais tarde, que este tipo de catalisador promovia a polimerização de α -olefinas a poliolefinas estereoregulares. O polipropileno, por exemplo, poderia ser polimerizado dando origem a 3 tipos diferentes de microestrutura. O polipropileno atático (orientação aleatória dos grupos metil ao longo da cadeia, resultando em um material amorfo). O polipropileno isotático, em que os grupos metil estão orientados para o mesmo lado da cadeia, esta regularidade refletiu-se no seu elevado ponto de fusão (165°C), cristalinidade, alta dureza e resistência à deformação. O polipropileno sindiotático, cuja orientação dos

grupos metil se alterna. Devido a estas descobertas, K. Ziegler e G. Natta receberam o prêmio Nobel de 1963. Estes sistemas catalíticos, conhecidos por catalisadores Ziegler-Natta, permitiram que o polietileno linear e o polipropileno se transformassem em plástico *commodities* (plásticos produzidos em grandes volumes e com baixo custo).

Os catalisadores clássicos de 1ª geração [TiCl_3 (fases α , β , γ , δ)] e 2ª geração [TiCl_3 + AlEt_3 + Base de Lewis (Pr_3 , Nr_3 , R_2O , R_2S , ésteres)] são heterogêneos, ocorrendo a polimerização nos defeitos e arestas dos cristais de TiCl_3 . Neste sistema, existem vários tipos de centros ativos e os polímeros resultantes apresentam uma distribuição de peso molecular muito larga. Já os catalisadores de 3ª geração [(TiCl_4 + base de Lewis), ex: benzoato de etila/ MgCl_2 + AlEt_3] são mais versáteis que os anteriores, visto que conseguem aliar características de boa atividade na polimerização de eteno e propeno, boa estéreo-especificidade (isotaticidade em torno de 95%) e ainda copolimerizam eficazmente o etileno e α -olefinas superiores (Bayón et al., 2000).

De acordo com a patente nº 9203645-7A (1992), a Polialden Petroquímica S/A desenvolveu um sistema catalítico que permite obter um polietileno de ultra alto peso molecular com viscosidade intrínseca na faixa de 12 a 60 dL/g, denominado UTEC[®], dotado de excelentes propriedades mecânicas, elevada resistência ao ataque químico, estreita distribuição granulométrica, diâmetro médio de partícula inferior a 200 micra, elevada densidade aparente, excelente processabilidade e, principalmente, elevada resistência ao impacto e ao desgaste por abrasão. O elevado peso molecular confere ao fundido uma viscosidade muito elevada, não podendo ser conformado pelos métodos convencionais. Na polimerização, o catalisador pode controlar a produtividade, a morfologia, o peso molecular, a densidade e a esteréoregularidade. O catalisador utilizado na produção do UTEC[®] é um Ziegler-Natta de 3ª geração composto de cloreto de titânio (TiCl_3) suportado em cloreto de magnésio (MgCl_2), formando uma malha cristalina única. Além disso, o sistema catalítico contém compostos orgânicos de alumínio, ex.: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, que auxiliam na elevação da atividade e na captura de impurezas

inibidoras da reação. As condições de processo e as proporções de cada substância são responsáveis pelo altíssimo peso molecular do PEUAPM.

3.1.2. Morfologia da partícula

A longa cadeia do PEUAPM proporciona a este tipo específico de polietileno características diferenciadas. Essas cadeias possuem energia interna suficiente para lhe proporcionar mobilidade em temperaturas elevadas. Com isso, diversas estruturas podem ser geradas dentro de uma mesma molécula sob diferentes condições de resfriamento. Estruturas cristalinas de cadeias dobradas e lamelares estão envoltas por regiões amorfas e interconectadas por “pontes” ou moléculas de ligação entre as lamelas cristalinas, as moléculas atadoras (tie molecule). Essas estruturas podem ser visualizadas na Figura 3.2.

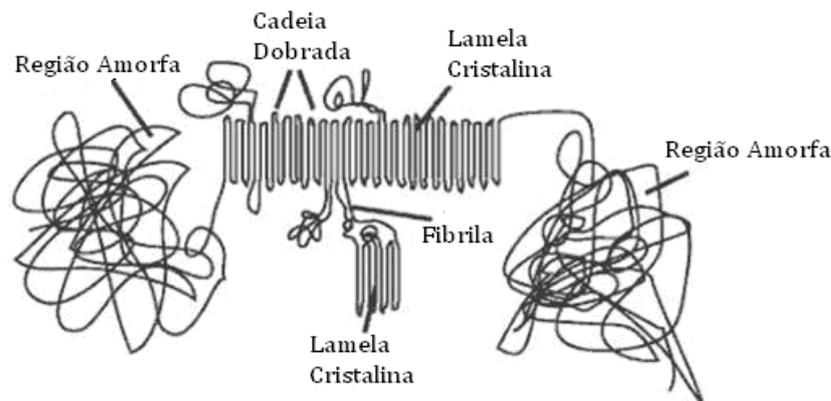


Figura 3.2 – Molécula de PEUAPM. (Fonte: Kurtz, 2004).

As características diferenciadas do PEUAPM em relação aos polietilenos convencionais estão justamente na quantidade de moléculas atadoras existentes. Essas estão em grandes quantidades e formam emaranhados que amarram a estrutura e propiciam uma melhora significativa nas suas propriedades mecânicas fazendo com que esse tipo específico de polietileno deixe de ser tratado como plástico de uso geral (*commodity*) para se

tornar um plástico de engenharia. A Figura 3.3 mostra essas estruturas comparando com um PEAD comum.

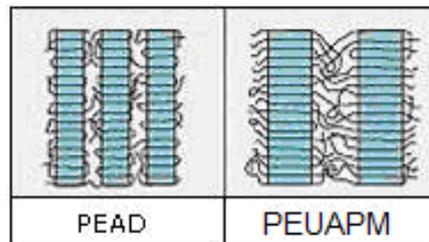


Figura 3.3 – Comparação entre moléculas de Polietilenos (Fonte: Bajaria e Bellare, 1998)

3.1.3. Propriedades e Aplicações

Dentre as características principais do PEUAPM destacam-se a alta resistência ao impacto e à abrasão, resistência a produtos químicos e ao stress cracking, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e retenção de suas propriedades a baixas temperaturas.

Os gráficos das Figuras 3.4 e 3.5 mostram a comparação das propriedades do PEUAPM da Braskem (UTE[®]), com outros materiais.

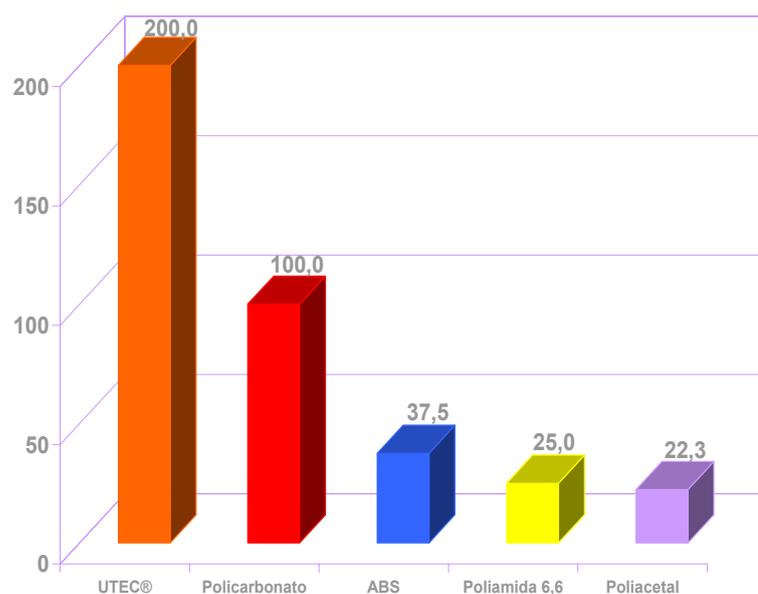


Figura 3.4. Resistência ao Impacto Charpy. (Fonte: Catálogo Braskem, 2008).

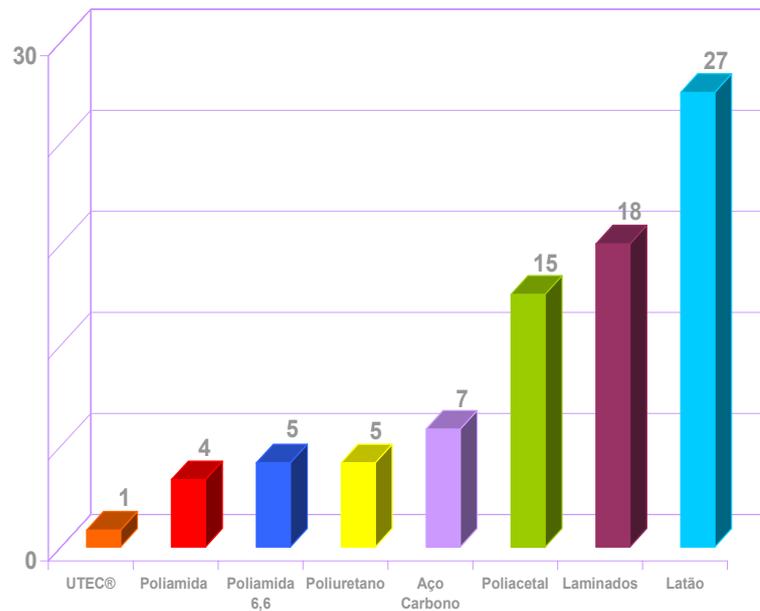


Figura 3.5. Desgaste por abrasão. (Fonte: Catálogo Braskem, 2008).

Por possuir essas propriedades, suas aplicações vão desde revestimento de caçambas e de silos de navios e trens, passando pela fabricação de próteses, até a produção de fibras de alta resistência, como as que são usadas em coletes à prova de balas e em cordas de alta tenacidade. O produto também é utilizado em defesas portuárias, superfícies de esquis, separadores de bateria e em peças porosas para filtros.

A resina é aplicada ainda com grande frequência em peças usinadas para maquinários e componentes de engrenagens, substituindo materiais como o metal e o acrílico. Chapas e tarugos semi-acabados podem ser trabalhados de forma a atender a diversas aplicações, utilizando as mesmas técnicas de usinagem usadas em madeira ou metal.

Uma limitação do material é a temperatura de trabalho. Não se recomenda a exposição contínua a temperaturas acima de 90°C, sob o risco de perda de propriedades (Coutinho et al., 2003).

3.1.4. Processamento do PEUAPM

Devido ao altíssimo peso molecular e viscosidade do fundido, são necessárias técnicas especiais de processamento para transformação do PEUAPM, como moldagem por compressão e extrusão RAM. Além dessas duas técnicas principais, ele também pode ser transformado em fibras pelo processo gel-spinning, sintetizadas em partes porosas ou calandradas para a produção de separadores de bateria.

3.1.4.1. Moldagem por Compressão a Quente

É o processo mais comum para transformação do PEUAPM. Na moldagem por compressão utiliza-se uma prensa hidráulica e molde para comprimir e aquecer o pó, sinterizando e formando chapas. A pressão mínima usual é de 70 Kgf/cm^2 e, a temperatura média para a sinterização fica em torno de $210 \text{ }^\circ\text{C}$. A figura 3.6 apresenta a prensa de obtenção e operação de usinagem em placas do PEUAPM.

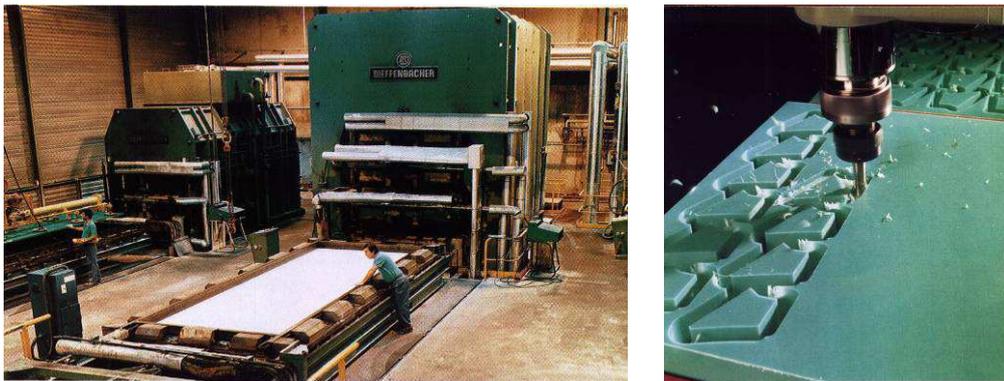


Figura 3.6. Moldagem e usinagem das placas. (Fonte: Catálogo Braskem S/A, 2008)

3.1.4.2. Extrusão RAM

A Extrusão RAM do PEUAPM é um processo pelo qual o pó de fluxo livre é sinterizado para formar um perfil maciço contínuo. O material particulado é alimentado à matriz alongada e um pistão compatível com o contorno da cavidade da matriz percorre um trajeto de ida e volta na zona de alimentação. Nesse trajeto, ele carrega uma batelada do material e depois o comprime contra outra batelada previamente compactada, empurrando, dessa forma, o tarugo que foi sinterizado anteriormente dentro da parte aquecida da matriz. A Figura 3.7 esquematiza o processo.

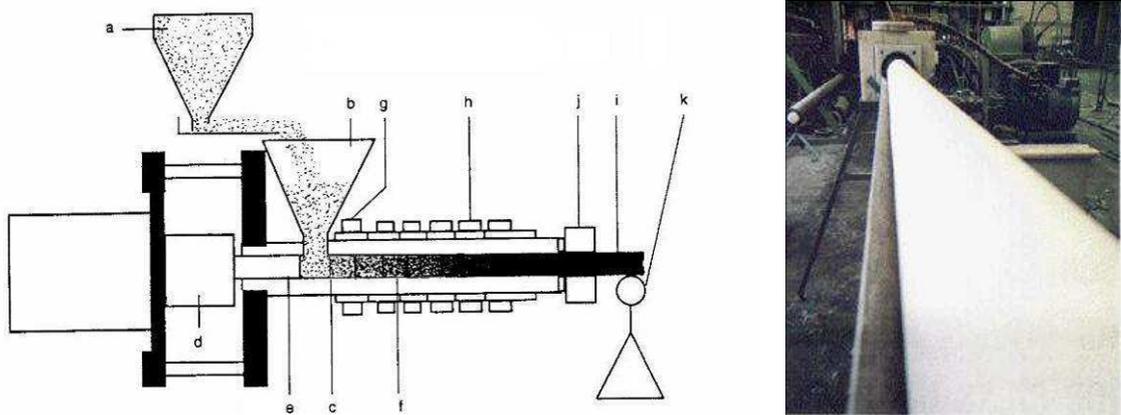


Figura 3.7. Extrusão RAM de um tubo: (a) mecanismo vibratório de alimentação, (b) funil alimentador, (c) zona de compactação, (d) acionador hidráulico, (e) pistão anular, (f) material já compactado, (g) anel de resfriamento do funil de alimentação, (h) elemento de aquecimento, (i) extrudado contínuo, (j) anel de resfriamento do extrudado, (k) suporte do tarugo. (Fonte: Narkis e Rosenzweig, 1995).

3.1.4.3. Gel Spinning

Esse processo é utilizado para produção de fios a partir da dissolução do PEUAPM em solvente. As principais características dos fios são alta tenacidade, módulo elevado e dureza. Outras propriedades favoráveis destes fios são alta resistência ao impacto, resistência ao corte e baixa perda dielétrica. No processo, o material é pré-misturado com um solvente não-volátil

e extrusado, formando um gel. O gel formado passa por matriz fiandeira, onde o material sai na forma de filamentos contínuos, formando um fio. A etapa posterior é a extração do solvente e secagem. Logo após, os fios são submetidos a vários estágios de estiramento.

A preparação de um filamento de PEUAPM envolve a formação de uma morfologia especial, onde a usual estrutura cristalina de cadeia dobrada é substituída por uma de cadeia estendida altamente orientada, como mostrado na Figura 3.8.

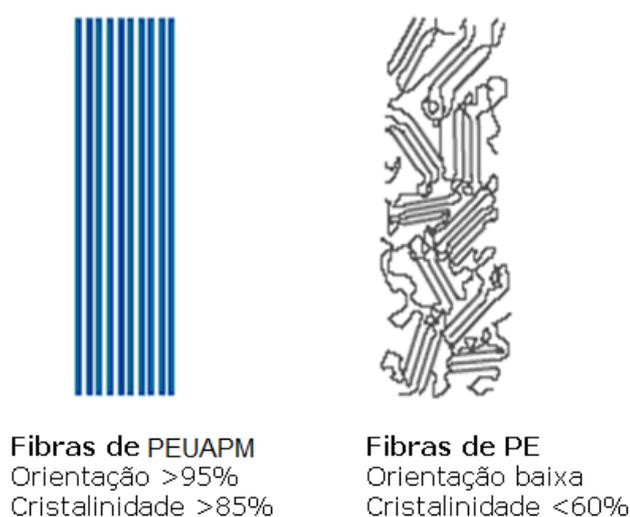


Figura 3.8 – Morfologia de fibras de PEUAPM e PE. (Catálogo Braskem, 2008).

3.1.4.4. Extrusão e calandragem com sílica

Nesse processo o pó é misturado à sílica e óleo plastificante numa extrusora de rosca dupla. O composto extrudado apresenta em geral 60% de sílica, 30% de óleo e 10% de PEUAPM. Na saída da extrusora, a chapa é calandrada formando uma folha fina, que logo após passa em fornos para extração do óleo e secagem.

Este processo é utilizado para fabricação de uma variedade de produtos usados em acessórios de armazenamento de energia, tais como baterias, capacitores e células de combustíveis.

Os separadores de bateria servem de barreira entre a solução aniônica e o chumbo (cátion). A membrana separadora controla a passagem dos íons e evita o contato direto entre eles, o que causaria curto-circuito. Como propriedades, o PEUAPM fornece à elevada resistência mecânica, ao rasgo e à perfurações. A sílica por sua vez atua na diminuição da resistividade elétrica pelo controle da porosidade (Figura 3.9).

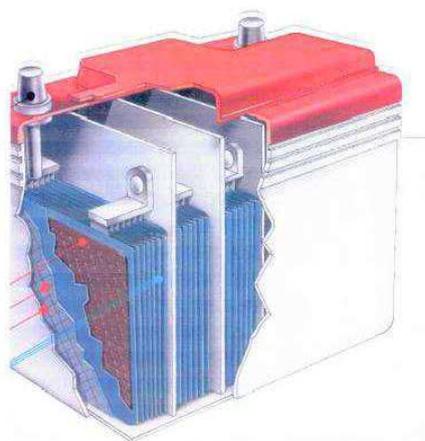


Figura 3.9. Separadores de bateria. (Fonte: Catálogo Braskem, 2008.)

3.2. Revisão Bibliográfica Específica – Moldagem por Compressão a Frio

O interesse no processo de compressão a frio do PEUAPM se deve principalmente quando se requer a fabricação de peças com geometria complexa, pois dessa maneira métodos convencionais de moldagem são dificultados em função de sua alta viscosidade no estado fundido. Dessa maneira faz-se a prensagem a frio do material para a sua posterior sinterização (Han et al., 1981).

Segundo Halldin (1977) a etapa de compactação a frio do polímero é de extrema importância. O material moldado deve possuir uma boa resistência da pré-forma e estabilidade dimensional, pois no seu transporte para prensa de aquecimento, a peça não pode perder sua forma original, quebrando-se ou se desmanchando. Assim o entendimento dessa etapa de prensagem e do processo de compactação do pó é de fundamental importância para se obter pré-formas que satisfaçam com excelência as características desejadas. Nesse contexto, faz-se necessário o conhecimento detalhado sobre o efeito dos parâmetros de prensagem (pressão, tempo e temperatura) e característica do pó polimérico (morfologia, tamanho e distribuição de partícula).

De acordo com a patente nº 6.846.869 (2005), pós de PEUAPM são compactados por moldagem por compressão a frio, gerando pré-formas, que são posteriormente combinadas com um segundo material e sinterizadas em temperaturas elevadas para se obter a forma final da peça.

3.2.1. Influência da morfologia, tamanho e distribuição de partícula no processo de compactação a frio

Halldin e Kamel (1977) mencionam que as diferenças na morfologia, tamanho e distribuição de partícula do pó estão relacionadas com as condições de polimerização, influenciando na compactação do pó a frio e conseqüentemente na formação da pré-forma, dando maior ou menor resistência a verde. A morfologia da partícula é um dos principais fatores responsáveis pelas propriedades de resistência a verde do pó compactado, conformado pelo processo de compressão a frio. A irregularidade da partícula dos pós pode melhorar o interligamento mecânico entre elas possibilitando o aumento da densidade a verde dos compactos formados, porém isto pode acarretar num aumento da tensão residual da pré-forma produzida. Verificaram ainda, que partículas mais finas aumentam a densidade aparente, porém aumenta o efeito de carga estática, mas no final apresenta maior compactação, resistência a verde e menor expansão pós-compactação.

Jog (1993) menciona que o formato da partícula é um fator importante e, em geral, é observado que a forma irregular da partícula com larga distribuição compacta melhor. No caso de partículas na forma de fibras, muitos pontos de contato são possíveis. Portanto, o tamanho da partícula não é único fator importante e sim o diâmetro da fibra já que o empacotamento se dá pela interpenetração dessas.

Segundo os modelos de compactação (Furnas, Andreasen e Alfred) aplicados a materiais cerâmicos, indicam que a forma da partícula mais adequada para uma compactação mais eficiente seria a esférica. Esse tipo de morfologia aliada a uma ótima distribuição de partícula favoreceria a uma maior eficiência de empacotamento e conseqüentemente num compacto mais denso e, portanto, com uma resistência a verde mais elevada (Ortega et al, 1997).

Truss et al. (1980) estudaram a compactação a frio seguida da livre sinterização de amostras de PEUAPM. Os resultados mostraram que propriedades equivalentes àquelas obtidas pelos métodos convencionais de moldagem (moldagem por compressão a quente) podem ser obtidas para esse processo. Os melhores resultados foram conseguidos para amostras com morfologia fibrosa, com uma possível melhoria pelo controle do tamanho de partícula. Partículas com morfologia fibrosas compactam bem por apresentar uma estrutura menos densa. Já partículas com estrutura nodular fechada não apresentaram bons resultados por possuírem estrutura mais densa.

3.2.2. Parâmetros de prensagem – Compactação do pó

Crawford and Paul (1982) descreveram o processo de compactação como sendo formado por uma seqüência de quatro etapas diferentes: na primeira etapa, ocorre o rearranjo das partículas, em seguida, ocorre a deformação elástica nos pontos de contato, depois a deformação plástica nos pontos de contato e finalmente a compressão da massa do material. Durante o primeiro estágio de compactação, ocorre o rearranjo das partículas dentro do molde. A pressão que é transmitida através do pó é influenciada pela “colagem” entre as partículas, ou seja, pela forma como estas partículas se juntam. A

continuidade da aplicação da pressão causa a deformação nos pontos de contato entre as partículas. É neste estágio que ocorre a densificação do pó através do deslizamento entre as partículas. Durante o terceiro estágio ocorre o fluxo plástico, ou deformação plástica, em torno da área de contato entre as partículas e finalmente a densificação resultante da compressão do pó.

Segundo Jog (1993) a densidade de compactação de pós poliméricos sob alta pressão, definida como densidade a verde, é muito próxima de sua densidade teórica. No entanto, quando a pressão é retirada a componente elástica da tensão é recuperada resultando em uma densidade que será sempre menor que a densidade teórica. O quanto essa densidade se aproxima da densidade teórica é função da propriedade elástica do material, ou seja, quanto mais deformação plástica o material apresentar, menos este expandirá após a compressão a frio, aproximando-se mais de sua densidade teórica. A variação na densidade a verde com a pressão de compactação no início é rápida seguida de um lento incremento até que se atinja um platô.

Halldin e Kamel (1977) verificaram que a densificação máxima dos corpos de prova de PEUAPM moldados por compressão a frio ocorre em pressões próximas a 100 MPa. A resistência do material aumenta acintosamente com o aumento da densificação atingindo uma constante no platô de compactação. A compressibilidade observada no platô de compactação também pode ser definida em função da densidade relativa à verde e o parâmetro de densificação. A densidade a verde relativa é definida como sendo:

$$DVR = \frac{DV}{Dt} \quad (1)$$

onde, *DVR* - densidade a verde relativa.

DV - densidade a verde.

Dt - densidade teórica.

A compressibilidade também pode ser representada como a eficiência da compactação em função da pressão, denominado de parâmetro de densificação. O parâmetro de densificação (DP) é definido como:

$$DP = \frac{DV - Dap}{Dt - Dap} \quad (2)$$

onde, DP – parâmetro de densificação.

Dap – densidade aparente.

Dt – densidade teórica.

O uso do elimina as diferenças das densidades aparentes do pó que é função das características do pó (tamanho e distribuição de partícula e aspectos morfológicos).

Krishnamurthy e Kamel (1989) deduziram uma equação que relaciona o parâmetro de densificação à tensão de resistência à flexão. A equação (3) relacionada está representada logo abaixo:

$$TRF = c \cdot e^{(K \cdot DP)} \quad (3)$$

onde, TRF – tensão de flexão;

c – constante;

K – constante.

Para as constantes “c” e “K” os valores encontrados para o PEUAPM foram de: 0,0115 e 7,05 respectivamente. Quando os resultados de tensão são representados como uma função do parâmetro de densificação, a tensão a verde é unicamente determinada pela densificação fracional. Halldin e Kamel (1977) ainda citam que a equação (3) é utilizada, pelo menos, para pós com partículas irregulares.

Outra maneira para se promover a densificação do pó é através do aumento da temperatura durante a compactação. Essa técnica foi estudada por Thomas et. al. (1997) para o PEUAPM usando temperaturas de 65 à 125°C.

Além disso, seu estudo envolveu variação de pressão e taxa de aplicação de pressão. Os resultados mostraram que a temperatura foi o parâmetro que mais impactou na densidade a verde e tensão da pré-forma o que é justificado pelo aumento significativo na deformação da partícula no estado sólido conduzindo a uma melhor densificação e conseqüentemente maior valor de resistência a verde.

3.2.3. Modelos de Empacotamento de Partículas

Segundo McGeary (1966) os estudos de empacotamento de partícula podem ser definidos como o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. A Figura 3.10 mostra como essa seleção correta pode vir a influenciar no empacotamento.

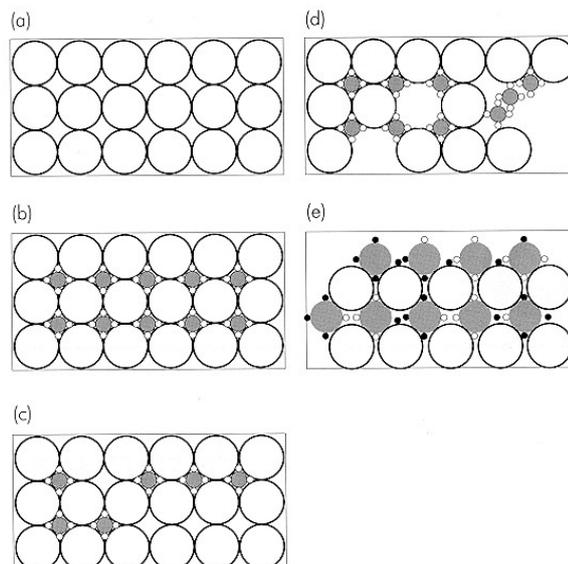


Figura 3.10 – Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grossas; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partícula. Fonte: Roy et al, 1993.

Para materiais cerâmicos o processamento por tecnologia do pó é uma técnica muito bem entendida, sendo bem conhecido que quanto mais denso for o material maior será a sua resistência. Estudos nessa área mostraram que é possível se obter uma melhor densidade de empacotamento para esses materiais se forem adotados modelos matemáticos de distribuição de tamanho de partícula (Furnas, Andreasen e Alfred). Esses modelos nos fornecem a distribuição de partícula adequada que o sistema deve possuir para se ter um máximo empacotamento.

Os primeiros e principais estudos teóricos e experimentais relacionados a empacotamento de partícula foram publicados por Furnas e Andreasen. Esses estudos diferem-se pelo tipo de abordagem que se dá com relação à distribuição granulométrica, que pode ser considerada discreta e contínua.

3.2.3.1. Modelo de Furnas

O modelo proposto por Furnas faz uma abordagem discreta do tamanho de partículas, ou seja, define a distribuição granulométrica, por exemplo, entre duas malhas sucessivas de peneiras. Furnas mostrou que as proporções de vários tamanhos de partículas envolvidas na elaboração de uma distribuição de máximo empacotamento segue uma progressão geométrica e dessa forma generalizou sua teoria para uma distribuição contínua de partículas, infinitos tamanhos discretos. A partir dessas considerações desenvolveu a seguinte equação:

$$CPFT = \left(\frac{D_p^{\log \bar{r}} - D_s^{\log \bar{r}}}{D_L^{\log \bar{r}} - D_s^{\log \bar{r}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde, CPFT – porcentagem acumulada menor que;

D_p – diâmetro da partícula;

D_s – diâmetro da menor partícula;

D_L – diâmetro da maior partícula;

\bar{r} – razão entre o volume das partículas em uma malha, pelo da malha imediatamente inferior.

3.2.3.2. Modelo de Andreasen

Em uma distribuição real de partículas Andreasen avaliou que todos os tamanhos estão envolvidos em uma distribuição de partículas caracterizando como uma distribuição contínua. Em seu estudo definiu a distribuição de tamanhos de partícula em termos de uma lei de potências, conforme a equação (5). Essa definição partiu de uma consideração de similaridade que ele avaliou existir em torno de duas partículas específicas com tamanhos muito diferentes. Essas, quando ampliadas devidamente representaria o todo. Essa condição de similaridade foi muito questionada na época e originalmente foi considerada somente empírica. Mais tarde essa teoria passou a ser embasada por uma teoria matemática consistente, a teoria dos fractais.

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_L} \right)^q \times 100 \quad (5)$$

onde, CPFT – porcentagem acumulada menor que;

D_p – diâmetro da partícula;

D_L – diâmetro da maior partícula;

q – módulo ou coeficiente de distribuição.

Andreasen mostrou com estudos experimentais que o expoente de sua equação devia estar entre 0,33 e 0,5. Mais tarde, Dinger e Funk (1992) mostraram através de simulações computacionais, que o expoente com valor de 0,37 é o que proporciona a máxima densidade de empacotamento.

3.2.3.3. Modelo de Alfred

Através de um estudo extenso comparativo entre os modelos propostos por Furnas e Andreasen, Funk e Dinger (1992) provaram que esses modelos podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar uma mesma coisa e que ambas as equações propostas convergem matematicamente para a seguinte equação (6):

$$CPFT = \left(\frac{D_p^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde, CPFT – porcentagem acumulada menor que;

D_p – diâmetro da partícula;

D_L – diâmetro da maior partícula;

D_s – diâmetro da menor partícula;

q – módulo ou coeficiente de distribuição;

Esse modelo, usualmente conhecido como equação de Alfred, além de introduzir o conceito de tamanho mínimo para a menor partícula na equação de Andreasen faz também uma revisão matemática do modelo de Furnas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados os materiais e os métodos que foram utilizados para o desenvolvimento deste estudo.

4.1. Materiais

Foram utilizadas quatro amostras de PEUAPM de dois produtores disponíveis no mercado. As amostras A, A1 e B, foram fabricadas pela *Braskem S/A* e a amostra C fabricada pela *Basell Polyolefins*. Todos os ensaios foram realizados em temperatura e umidade controladas ($23,0 \pm 2,0$ °C e $50,0 \pm 5,0$ %, respectivamente). Algumas propriedades mecânicas dos materiais sinterizados estão expostas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Principais propriedades dos materiais sinterizados

Propriedades	Unidades	Norma	A/A1	B	C
Resistência ao impacto	KJ/m ²	ISO 1542-2	≥55	≥100	51
Tensão no escoamento	MPa	ASTM D-638	21	≥17	21
Tensão na Ruptura	MPa	ASTM D-638	38	≥30	34
Def. na Ruptura	%	ASTM D-638	200	≥300	168
Def. no Escoamento	%	ASTM D-638	11,2	-	14,0
Módulo sob Flexão	MPa	ASTM D-790	≥660	733	741
Dureza	Shore D	ASTM D-2240	63	59	63
Índice de Abrasão	(Referência Aço1020=100)	Método interno	≥17	20	24
Densidade	g/cm ³	ASTM D-792	0,925	0,926	0,931

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização dos materiais

4.2.1.1. Peso Molecular Viscosimétrico – ASTM D 4020

O teste consiste em dissolver o pó de PEUAPM em decahidro-naftaleno (0,01g/50mL) na temperatura de 150°C por uma hora, sob agitação. Em seguida, uma quantidade suficiente da solução é transferida para um viscosímetro Ubbelohde de capacidade de 15 à 20 mL e diâmetro interno 0,63mm, mantido em um banho de silicone da marca Schoot, modelo AVS-361 em temperatura de 135±0,1°C. A viscosidade intrínseca (η) é medida usando software Winvisco da Schoot. De posse da viscosidade intrínseca, é calculado o peso molecular viscosimétrico médio a partir da equação de Mark-Houwink. As curvas de GPC para os materiais estão apresentadas no anexo D.

$$[\eta] = K \times \bar{M}_v^a \quad (7)$$

onde, $[\eta]$ - viscosidade intrínseca;

K - constante que depende da temperatura, do tipo de polímero o do solvente utilizado. O valor de “K” e “a” usado no cálculo foi 6,77x10⁻⁴ e 0,67 (Kurtz, 2004);

\bar{M}_v - peso molecular viscosimétrico médio.

4.2.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – ASTM D 3418-03

Os experimentos foram realizados em equipamento de DSC, modelo 2910 da TA Instruments, com um acessório de refrigeração (RCS) acoplado. Cerca de 5 ± 0,01 mg de cada amostra foi pesada em uma panela de alumínio que foi hermeticamente fechada e colocada no compartimento do equipamento.

Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, em uma vazão de 80ml/min.

Primeira corrida, com intuito de eliminar a história térmica dos materiais, as amostras foram aquecidas de 30 à 180°C em uma taxa de 10°C/min e mantida em uma isoterma por 5 minutos para garantir a completa fusão do material. Determinou-se a temperatura de fusão (T_{m1}) e índice de cristalinidade (X_{c1}) de cada amostra. Estes valores obtidos estão relacionados ao processo de polimerização dos materiais. Após a isoterma, as amostras foram resfriadas até 30°C, na taxa de 10°C/min, determinando-se assim a temperatura de cristalização (T_c) das amostras. Após o resfriamento as amostras foram novamente aquecidas em uma taxa de 10 °C/min obtendo-se a temperatura de fusão (T_{m2}).

O valor de ΔH (entalpia de fusão) foi obtido através das áreas dos picos de fusão. O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado pela razão entre o valor de ΔH de cada amostra e a entalpia de fusão, considerando um polímero 100% cristalino. Foi adotado o valor de 286,18J/g, que é normalmente utilizado para polietileno (Willey J., 1986).

4.2.2. Caracterização das amostras em pó

4.2.2.1. Por densidade

Teórica

A densidade teórica foi calculada baseada nas densidades estimadas para um PE perfeitamente amorfo (0,881 g/cm³) e perfeitamente cristalino (0,996 g/cm³) à 35°C segundo a equação (8) (Swan, 1960).

$$X_c = \frac{\rho_c}{Dt} x \left(\frac{Dt - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \Rightarrow Dt = \frac{\rho_c \cdot \rho_a}{(\rho_c - X_c \cdot \rho_c + X_c \cdot \rho_a)} \quad (8)$$

onde, X_c – cristalinidade do material;

Dt – densidade teórica;

ρ_c – densidade para um PE perfeitamente cristalino;

ρ_a – densidade para um PE perfeitamente amorfo.

Aparente (Dap) – ASTM D 1895 - Método A

Este método foi utilizado para medir a densidade aparente de PEUAPM que ainda está na forma particulada (pó). Pode ser definida como sendo uma medida de massa por unidade de volume do material (considera o volume inter e intraparticular). Este ensaio fornece índices úteis de desempenho de materiais plásticos tais como pós e grânulos em relação à sua manipulação, empacotamento e armazenamento.

Para determinação da Dap foi utilizado um Kit de densidade aparente composto de um cilindro de aço inox de $100 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ e um funil com capacidade de 150 cm^3 e diâmetro inferior de $0,95 \pm 0,08 \text{ cm}$ (Figura 4.1). A distância entre o funil e o cilindro é 3,8 cm. O resultado obtido é determinado

pela relação entre a massa de material que preencheu o cilindro pelo volume deste (sem aplicação de pressão e/ou vibração).



Figura 4.1 – Kit de densidade aparente.

Densidade de empacotamento - Método Interno baseado na norma – ASTM B 527

A densidade de empacotamento é uma medida do máximo empacotamento que um conjunto de partículas pode atingir apenas pelo seu rearranjo, sem aplicação de pressão. O procedimento para o cálculo foi baseado na norma ASTM B527 com algumas adaptações para os materiais em estudo. O princípio da técnica é compactar uma massa fixa do material em uma proveta, por meio de vibração e/ou batimentos, e medir seu volume final. Nesse estudo foi usada uma proveta com capacidade de 25 mL com subdivisão de 0,2 mL. A agitação do pó foi realizada durante 20 min com 150 ciclos/min. O esquema do sistema utilizado esta mostrado na Figura 4.2.



Figura 4.2 – Sistema para a determinação da densidade de empacotamento.

4.2.2.2. Fluidez do pó ASTM D1895-03 (A)

Para a determinação da fluidez do pó foi utilizado o mesmo Kit de ensaio para a densidade aparente do item 4.2.2.1. O resultado obtido foi determinado pelo tempo (cronômetro digital com precisão de 0,01 segundos) em que 50 g do material fluiu do funil para o cilindro.

4.2.2.3. Determinação da distribuição e do tamanho de partículas - ASTM D1921

Análises por peneira

Para determinação do tamanho das partículas das amostras foi utilizado um equipamento denominado ROT-TAP, modelo Coarse, composto de 7 peneiras, tampa e fundo. No ensaio foi utilizada uma massa de $50 \pm 0,1$ g de amostra e peneiras de malhas 32, 42, 60, 80, 100, 150 e 200 mesh, que

corresponde a 500, 355, 250, 180, 150, 106 e 75 μm respectivamente. Cada amostra foi colocada no topo da série de peneiras. Este conjunto foi colocado no peneirador para agitar por 10 minutos. No final, cada peneira com resíduo do pó foi pesada, obtendo-se, então, o peso do pó retido por peneira. Com os dados obtidos foi possível determinar a curva acumulativa e tamanho médio de partícula em (D_{p50}).

4.2.2.4. Porosimetria do pó

Determinação da porosidade por absorção de óleo (método interno) – Adaptação da ISO 4608

O princípio do método é uma colocar quantidade específica de óleo sobre a amostra onde esta mistura é centrifugada sob condições padronizadas e então determinada a quantidade de óleo absorvida pela amostra. Esse método consiste em correlacionar a absorção de óleo com o volume de poros da resina após centrifugação por uma hora (1h), a três mil rotações por minuto (3000 rpm).

Intrusão de mercúrio – ASTM D 2873

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio fornece informações sobre a estrutura porosa dos materiais. Essa técnica remonta da década de vinte e foi da autoria de Washburn (WEBB e ORR, 1997).

Para a maioria dos materiais o ângulo de contacto entre o mercúrio e o sólido é maior que 90° (o mercúrio não molha o sólido) pelo que é necessário aplicar uma pressão para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada iguala a força devida à tensão superficial (que tende a manter o mercúrio fora do poro). Com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente menores. Na prática, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercúrio intrudido. Da curva

resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão) pode extrair-se valiosa informação sobre o material em estudo, designadamente sobre o tamanho e distribuição dos poros.

Para o presente estudo a informação retirada do ensaio foi a variação do volume de mercúrio intrudido entre uma pressão de baixa e uma pressão de alta em uma amostra de pó do material. A pressão de baixa utilizada foi de 56 psi e teve como função apenas recobrir a partícula. Já a de alta foi de 5000 psi aonde ocorre penetração em toda a porosidade do material. As pressões utilizadas foram estipuladas baseadas na norma ASTM D 2873 designada para plastificantes em Policloreto de Vinila (PVC). O equipamento utilizado para a análise foi o AutoPore IV 9500 da Micromeritics.

4.2.2.5. Medida de Área Superficial Específica por Adsorção Gasosa – Método de B.E.T.

O método de Adsorção gasosa mede a quantidade de gás que é adsorvido, pela superfície limpa do pó, quando se varia a pressão parcial de gás inerte sob amostra, mantida a temperatura de condensação do gás. Através desses dados, calcula-se a área superficial pela equação de Brunauer – Emmet –Teller (B.E.T.).

As medidas foram realizadas em um aparelho ASAP Micromeritics 2020. Pesou-se aproximadamente 0,3g de amostra, que foi colocada em um tubo porta-amostra e submetida a etapa de pré-tratamento para limpeza da superfície, através de um vácuo sob pressão de 10 μmHg durante 30 min. Em seguida, foi feito um tratamento térmico a 80 °C por 60 min sob fluxo de nitrogênio. Esta etapa teve como objetivo remover umidade e compostos voláteis do sólido. Posteriormente, a amostra foi novamente pesada e submetida a uma segunda etapa de limpeza sob vácuo de 1 μmHg . Posteriormente, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e realizadas as medidas e calculada a área superficial.

4.2.2.6. Morfologia do pó

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras dos pós e das barras foram analisadas em um microscópio da marca PHILIPS, modelo XL30. As amostras das barras (pré-formas) foram cortadas em pequenos pedaços, e as amostras dos pós foram espalhadas e ambas “coladas” no porta amostra (stub) em um suporte de alumínio com superfície plana circular de 1,2 cm de diâmetro. Entre as amostras e o suporte, colocou-se um adesivo condutor de carbono para fixar a amostra. As amostras foram então metalizadas com platina para conduzir o feixe de elétrons emitidos pelo equipamento. Cada amostra foi condicionada no microscópio, fez-se vácuo e então se iniciou a emissão de feixe de elétrons, produzidos por um filamento de tungstênio, pela aplicação de uma diferença de potencial de 20 KV.

Análise da razão de aspecto (H/L)

Foi utilizado um software que determina a razão de aspecto calculada pela maior (H) e menor (L) dimensão da partícula. Assim, quanto mais próxima a divisão H/L for de 1, mais esta se assemelha a uma esfera.

4.2.3. Moldagem por compressão a frio e caracterização das amostras obtidas

4.2.3.1. Moldagem das amostras

A metodologia para gerar as pré-formas, parâmetros de moldagem (30 MPa, 25°C e 30 segundos), bem como a geometria dos corpos de prova foi desenvolvida internamente pela Braskem e validada junto ao cliente que utiliza um PEUAPM específico. Os ensaios realizados para a moldagem dos corpos

de prova (pré-formas) estão apresentados na Tabela 4.2. Três condições foram estudadas conforme mostra a Tabela:

- a) pressão (I): varia-se a pressão, deixando temperatura e tempo fixos;
- b) temperatura (II): varia-se a temperatura, deixando pressão e tempo fixos;
- c) tempo (III): varia-se tempo, deixando pressão e temperatura fixos.

Tabela 4.2 – Seqüência de prensagem para as amostras estudadas

Amostras	Condições	Pressão (Mpa)	Temperatura (°C)	Tempo de ensaio (seg)
A. A1. B. C	(I) Pressão	30	25	30
		40		
		60		
		80		
		100		
		120		
		134		
	(II) Temperatura	30	25	30
			40	
			60	
			80	
	(IV) Tempo	30	25	30
				60
				90
				120
150				

Os corpos de prova foram moldados em uma prensa com capacidade de 100 toneladas da marca Carver-Monarch, com platô superior e inferior de 50 x 50 cm. Utilizou-se um molde de aço com seis cavidades, com as seguintes dimensões: 120 X 16 X 16 mm. Para cada cavidade foi adicionado manualmente $18,00 \pm 0,01g$ de amostra. A Figura 4.3 ilustra a prensa utilizada para moldagem dos corpos de prova. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram o molde utilizado para a confecção dos corpos de prova e o corpo de prova obtido, respectivamente.



Figura 4.3 – Prensa utilizada para moldagem dos corpos de prova.



Figura 4.4 - Molde utilizado para a confecção das pré-formas.

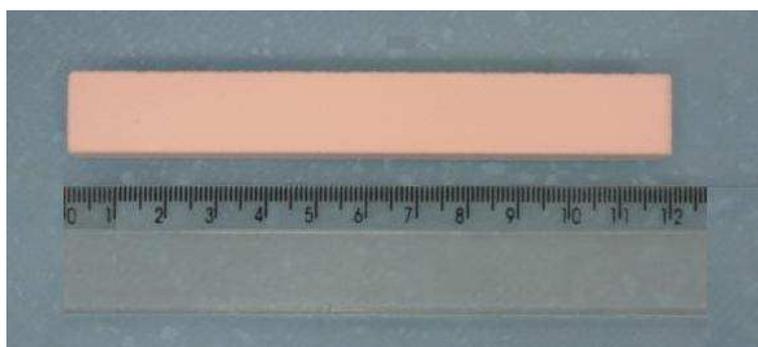


Figura 4.5 - Corpo de prova obtido

4.2.3.2. Ensaio mecânico por flexão – ASTM D 790 (A)

Para a determinação da tensão de resistência à flexão (TRF) na barra obtida pelo método de compressão a frio, utilizou-se a máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON modelo 5565, com célula de carga de 100 N. O método usado foi o de flexão em três pontos com distância entre os apoios de 102 mm e velocidade de deslocamento da travessa (0,5 mm/min), sendo que a força máxima é registrada no início da fratura. Foi utilizada uma média de cinco (5) corpos de prova. O procedimento “A” destina-se aos materiais que quebram com deformação relativamente pequena. A Figura 4.6 e a equação (9) mostram a máquina de ensaios utilizada e a equação empregada pelo software para cálculo da tensão, respectivamente.

$$TRF = \frac{3.F.L}{2.bh^2} \quad (9)$$

Onde: TRF- tensão de resistência a flexão;

F - força aplicada;

L - distância entre os apoios;

b - largura;

h - espessura.



Figura 4.6. Máquina de Ensaio Universal Instron.

4.2.3.3. Expansão: método interno

Essa medida foi realizada logo após a moldagem (tempo “zero”) e após 24 horas utilizando um micrômetro digital, marca Mitutoyo, com a precisão de 0,001mm. As condições adotadas como padrão para os parâmetros de prensagem foram: 30 MPa, 25°C, 30 segundos.

4.2.3.4. Densidade a verde

O cálculo da densidade a verde foi determinado pela relação entre medida da massa e das dimensões dos corpos de prova, após 24h de obtenção das pré-formas. Para medir as dimensões dos corpos de prova, foi usado um micrômetro digital, marca Quimex, modelo Triatlon, com precisão de 0,01 mm.

4.2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície e na parte interna dos corpos de prova, utilizando o mesmo equipamento já citado, no item 4.2.2.6.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das amostras

A Tabela 5.1 mostra as principais características dos materiais estudados. Avaliando as propriedades térmicas, observa-se que entre a primeira e a segunda fusão há um decréscimo significativo na cristalinidade, de 20 a 30 %, e na temperatura de fusão que ficou em torno de 10°C. Segundo alguns autores (Joo et al., 2000; Xu et al., 2002), a diferença nas temperaturas de fusão destes polímeros tem sido atribuída devido à formação de cristais de cadeia estendida durante a polimerização. Como a cristalização ocorre dentro do reator, em uma solução muito diluída, o grau de entrelaçamento das cadeias (entanglements) é pequeno, não interferindo significativamente na cristalização. Quando a amostra sólida é fundida e, posteriormente cristalizada, o grau de entrelaçamento das cadeias pode aumentar, diminuindo a mobilidade da cadeia e, conseqüentemente, dificultando a cristalização e o espessamento da lamela, dando origem a cristais menos perfeitos (com menor T_m e menor cristalinidade). Os termogramas obtidos para estas amostras se encontram no Anexo A.

As amostras apresentaram pesos moleculares viscosimétricos médios muito próximos e não mostraram ter relação com a cristalinidade e, conseqüentemente, com a densidade do material, como mostram os dados da segunda fusão, conforme os dados apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Peso molecular, densidade teórica (Dt) e propriedades térmicas das amostras.

Amostra	$\bar{M}_v \times 10^6$ (g/mol)	Dt* (g/cm ³)	Xc ₁ (±1%)	ΔH ₁ (±14J/g)	Tm ₁ (±1°C)	Xc ₂ (±1%)	ΔH ₂ (±14J/g)	Tm ₂ (±1°C)
A	8,40±0,06	0,954	66	190	143	44	125	134
A1	7,40±0,10	0,956	67	193	144	46	132	135
B	7,90±0,02	0,950	63	179	142	43	124	134
C	7,40±0,15	0,968	78	222	144	44	126	135

* Calculado baseado em Xc₁ pela equação (8).

5.2. Caracterização das amostras em pó

A Tabela 5.2 apresenta as características das amostras dos pós. Entre as amostras A1 e B, observa-se que elas possuem distribuição semelhante (larga), conforme Figura 5.1. Considerando as duas amostras (A1 e B), observa-se que A1 apresenta tamanho de partícula maior do que a de B, portanto é de se esperar que a amostra B possua maior densidade aparente e, conseqüentemente, maior densidade de empacotamento, o que fica evidenciado nos resultados da Tabela. Em virtude da amostra A possuir menor tamanho de partícula, era de se esperar a maior densidade aparente dentre as quatro amostras, porém partículas muito reduzidas podem prejudicar a livre fluidez do pó, o que é evidenciado na Tabela 5.2, resultando no decréscimo da densidade aparente. Segundo Halldin e Kamell (1977), a densidade aparente está associada ao tamanho e distribuição de partícula, morfologia e fluidez do pó. De modo geral, partículas irregulares com larga distribuição e menor tamanho médio conferem uma maior densidade aparente, porém se esse tamanho for muito reduzido pode diminuir o empacotamento por dificultar o fluxo do pó, devido à carga eletrostática. A densidade por empacotamento é governada pela distribuição e tamanho de partícula, portanto o efeito de fluidez não interfere no resultado, sendo assim, a amostra A foi semelhante à amostra B. Em relação às amostras B e C, a amostra B apresentou maior densidade aparente e de empacotamento em decorrência da distribuição de partícula mais

larga. De todas as amostras, a que apresentou melhor fluidez foi a amostra C. Esse efeito pode estar associado à sua superfície lisa, conforme observado nas micrografias apresentadas na Figura 5.2 que contribui para a redução do atrito entre as partículas, conferindo a esta amostra uma boa densidade de empacotamento, mesmo considerando que de todas as amostras analisadas, esta é a que tem a distribuição mais estreita (Figuras 5.1).

Tabela 5.2 – Tamanho de partícula, densidades e fluidez do pó das amostras.

Amostra	DP ₅₀ (±1,2µm)	Dap (±0,006g/cm ³)	Densidade de empacotamento (0,04g/cm ³)	Fluidez do pó (±0,2seg/50g)
A	120	0,360	0,494	35
A1	240	0,340	0,440	19
B	190	0,420	0,533	17
C	190	0,360	0,471	15

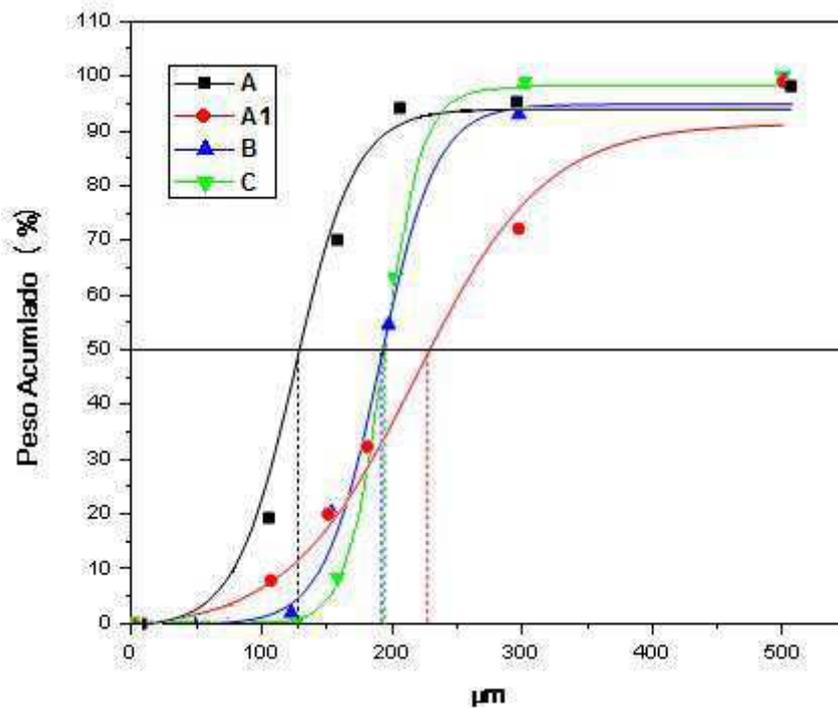
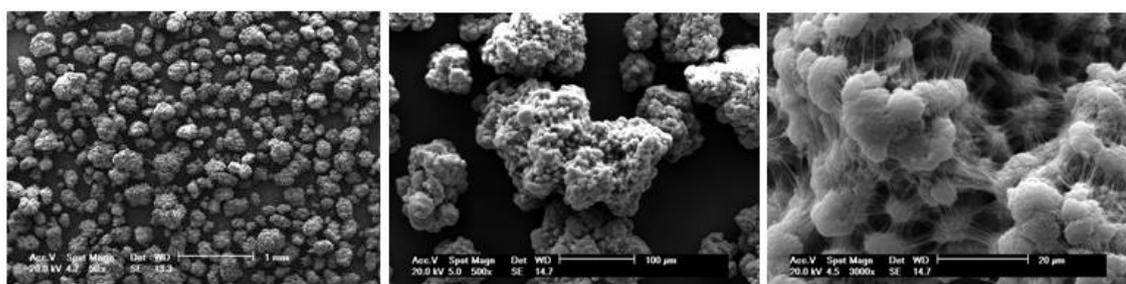


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica por peneira.

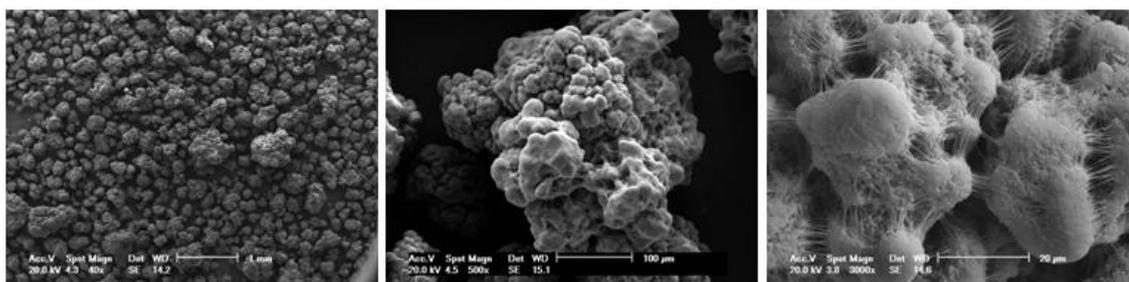
As morfologias das amostras estão apresentadas na Figura 5.2. Avaliando as quatro amostras observa-se que a amostra C apresenta forma e tamanho de partícula mais homogêneo do que as demais amostras. Nas quatro amostras, é evidente a presença de aglomerados (agregados) de partículas menores as quais estão agrupadas em sub-partículas. Segundo Wu et al. (2000) as partículas primárias (nascentes) apresentam formatos irregulares e superfície topográfica complexa, com muitas regiões reentrantes. Segundo esses autores, estas partículas são agregados de partículas ainda menores, de dimensões típicas de aproximadamente 1 μ m. Na amostra C, é observado que as sub-partículas apresentam “coalescência” onde não é verificado claramente a interface entre elas, gerando uma superfície mais lisa. Já para o caso das amostras A, A1 e B, as partículas possuem tamanhos mais variados e superfície mais rugosa. Com aumentos maiores, observa-se que nas amostras A, A1 e B os nódulos estão conectados por fibrilas, dentre elas a B é a que possui menor quantidade de fibrilas. Essas fibrilas não ocorrem na amostra C que apresenta morfologia mais homogênea. Essa diferença observada na morfologia, tamanho e distribuição de partícula entre amostras A, A1 e B comparado com a amostra C pode estar associada entre as distintas condições de polimerização empregadas para a obtenção destes polímeros. Além dessas micrografias apresentadas, encontram-se no Anexo B, outras imagens realizadas no estudo em tamanho ampliado para melhor visualização.



50X

500X
Amostra A

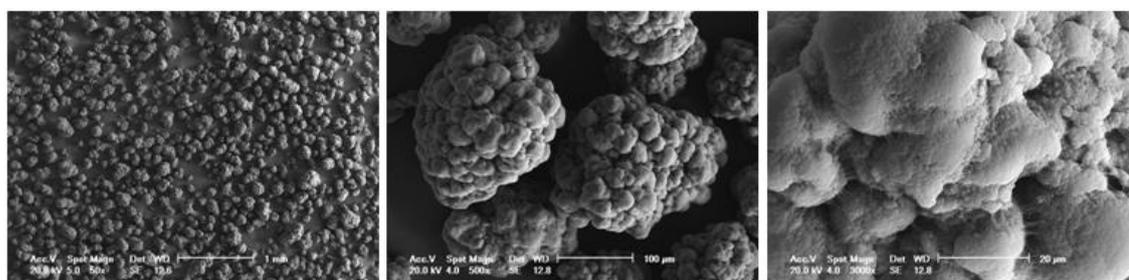
3000X



50X

500X
Amostra A1

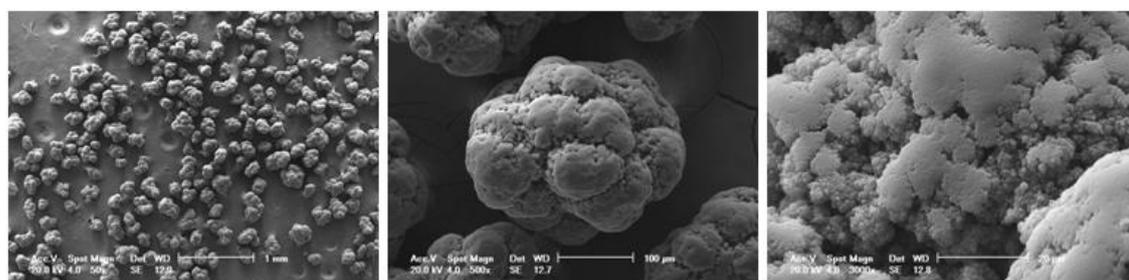
3000X



50X

500X
Amostra B

3000X



50X

500X
Amostra C

3000X

Figura 5.2 – Micrografias MEV das 4 amostras: A, A1, B e C com ampliação de 50, 500 e 3000 X respectivamente. As Figuras podem ser mais bem visualizadas no Anexo B.

Conforme o modelo de partícula baseado na metalurgia do pó (Nunes, 2003) (Figura 5.3), pode-se inferir uma correlação morfológica para os pós de PEUAPM baseado nas micrografias obtidas pelo MEV. Todos os quatro pós teriam formação de agregados (modelo 2), os quais também estão agrupados em sub-partículas. A amostra “C” apresenta forma semelhante ao modelo 1 (arredondada) e as demais amostras conforme modelo 3 (irregular) e 4 (dendrítico).

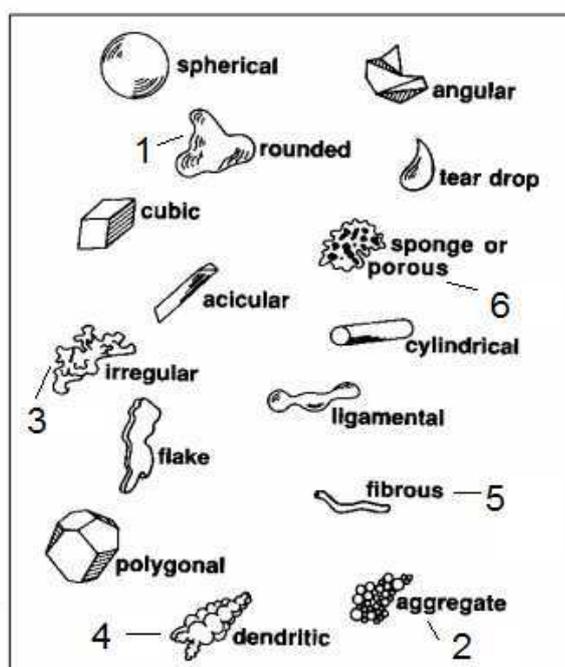


Figura 5.3 – Formas propostas pela metalurgia do pó. (Fonte: Nunes, 2003).

Para confirmar a regularidade da partícula, as imagens dos pós das 4 amostras foram analisadas por um software, (analisador de imagens), conforme modelo Figura 5.4, que fornece dados que permite avaliar a forma da partícula. Os resultados de razão de aspecto (H/L) das 4 amostras estão apresentados na Tabela 5.3, agrupados por faixas e os histogramas encontram-se no Anexo C. Com base nos dados, verifica-se que a amostra mais regular seria a C e, A e A1 seriam as mais irregulares.

Tabela 5.3 – Medida da razão de aspecto (H/L) das partículas agrupadas por tamanho

Amostras	Razão H/L (%)					
	1-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-1,8	1,8-2	> 2
A	28	25	17	12	9	9
A1	25	30	22	12	8	3
B	28	36	20	8	4	4
C	34	29	24	13	0	0

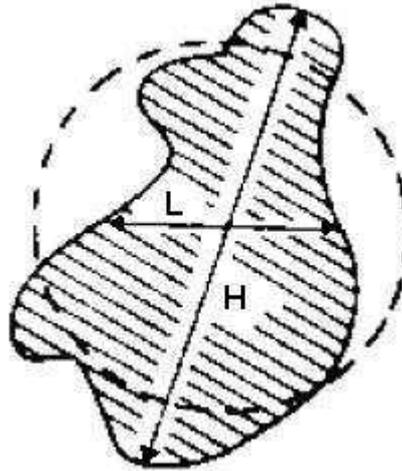


Figura 5.4 – Modelo de cálculo da razão de aspecto (H/L). (Fonte:Nunes, 2003).

Para melhor avaliar a morfologia interna das partículas associada à densidade da partícula, buscou-se fazer uma correlação com a sua porosidade intraparticular. Desta forma, as amostras foram caracterizadas por ensaio de porosimetria (intrusão de mercúrio) e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5.4. Uma maior porosidade indica uma menor densidade de partícula e, sendo assim, a amostra C teria a menor densidade seguida da A1, A e B, respectivamente. Segundo Truss et al. (1980), partículas que apresentam morfologia fibrilar são menos densas. Fazendo-se uma avaliação isolada para as amostras A, A1 e B, isso se confirma, pois as amostras A, A1 apresentam maior número de fibrila e maior porosidade que a amostra B, que apresentou valor baixo de porosidade, indicando ser uma partícula mais densa. Essa discussão também se aplica para a área superficial (BET) e absorção de óleo. Entretanto, a amostra A1 não seguiu o mesmo comportamento das demais amostras e, até o momento, não foi possível explicar a razão para este caso.

Tabela 5.4 – Porosimetria por intrusão de mercúrio, absorção de óleo e medida de área superficial

Amostras	Vol. de mercúrio intrudido (ml/g)	Porosidade absorção de óleo (%)	BET (m²/g)
A	0,070±0,005	14,8±1,0	0,435±0,029
A1	0,122±0,008	21,1±0,2	1,368±0,041
B	0,016±0,001	6,90±0,6	0,260±0,012
C	0,211±0,014	16,3±0,7	0,777±0,024

5.3. Caracterização das amostras obtidas por moldagem por compressão a frio

Para o processamento de PEUAPM por compressão a frio, a tensão de resistência à flexão e expansão são considerados parâmetros críticos para garantir a estabilidade dimensional e manuseio das pré-formas, evitando a quebra no manuseio para etapa seguinte que pode ser sinterização com uma outra pré-forma. Segundo informação da área comercial da Braskem, o valor mínimo da tensão de flexão deve ser de $1,0 \pm 0,1$ MPa, em condições padrões de prensagem (30MPa, 25°C, 30seg). As pré-formas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a tensão de resistência à flexão (TRF), e expansão foram medidas.

5.3.1. Tensão de resistência à flexão (TRF) obtida por ensaio de flexão

Os resultados de TRF avaliados na condição padrão estão apresentados na Tabela 5.5. Desses dados, observou-se que somente a amostra B não atenderia as condições de processamento exigidas pelo mercado ($1,0 \pm 0,1$ MPa), para aplicação em compressão a frio, pois não tem boa estabilidade dimensional, tornando-se quebradiça.

Tabela 5.5 – Resultados de TRF avaliadas na condição padrão de 25°C, 30 MPa, 30 seg.

Amostra	TRF (MPa)
A	0,91±0,02
A1	0,95±0,12
B	0,29±0,01
C	1,36±0,10

5.3.2. Caracterização das pré-formas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análise da superfície de moldagem (externa)

As pré-formas foram avaliadas por análise MEV, a fim de se observar como as partículas se acomodam após a compressão a frio e avaliar a influência da morfologia, tamanho e regularidade da partícula na compactação. Na figura 5.5 (MEV) são ilustradas as superfícies externas das amostras.

Por meio dessas figuras, pode-se visualizar que a amostra C apresenta superfície lisa, com as partículas bem encaixadas com boa compactação, provavelmente decorrente da similaridade entre o tamanho e a forma das partículas. A superfície das amostras A e A1 mostra que há um encaixe entre as partículas, mas as mesmas estão mais soltas (em relação ao que foi observado na amostra C) e observa-se um maior número de espaços vazios entre elas. Já para a amostra B, em geral, não se observa um encaixe entre as partículas, como se estas estivessem soltas. Dessa análise, verifica-se que uma melhor resistência da pré-forma (TRF) está associada com a qualidade da compactação, ou seja, a capacidade do material de se moldar para que haja um melhor encaixe entre as partículas. Essa capacidade de se moldar pode estar associada à densidade da partícula, visto que a amostra C foi a que obteve estrutura menos densa e foi a que teve melhor encaixe e, conseqüentemente, melhor resistência. Por outro lado, a amostra B, que foi a

que apresentou valores mais baixos de resistência, é a que tem a estrutura mais densa.

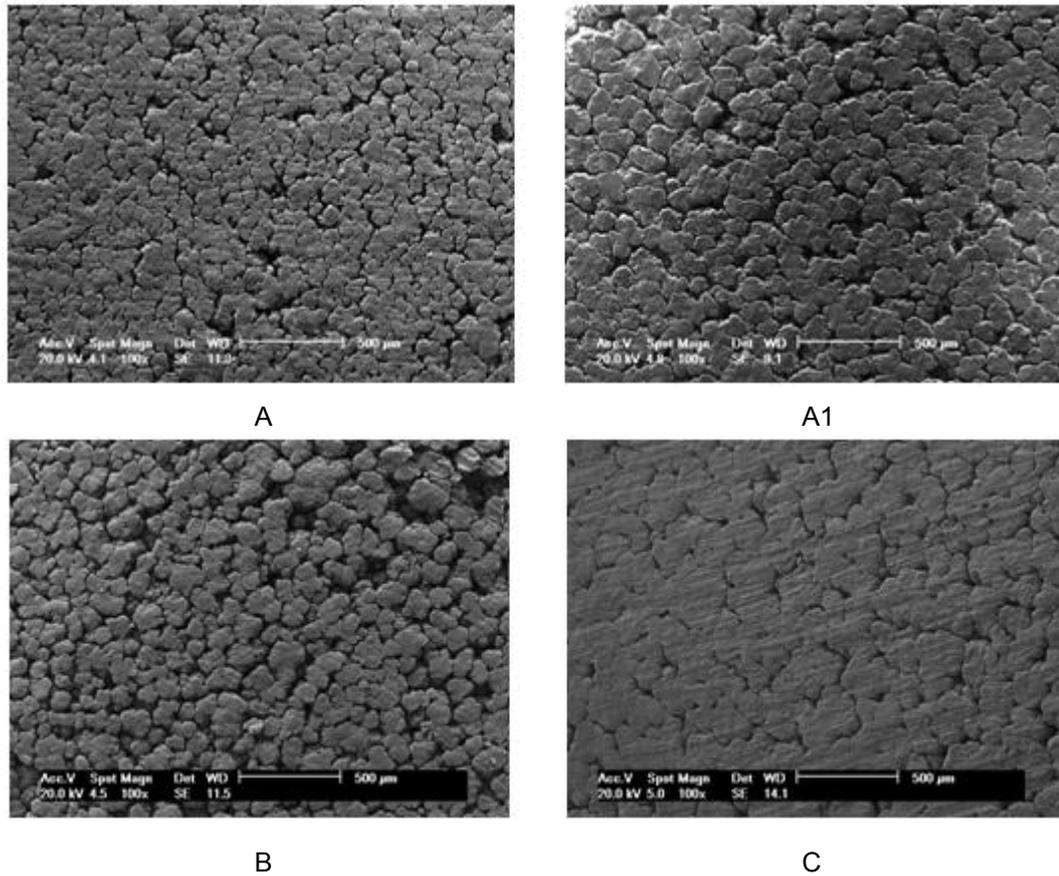
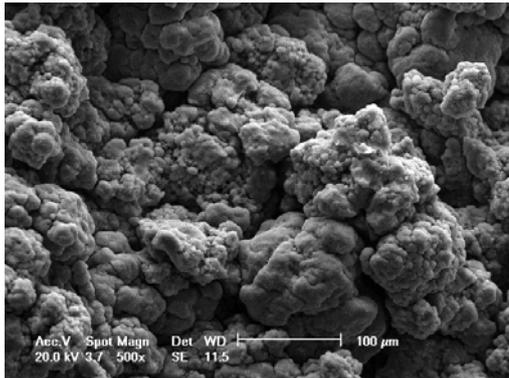


Figura 5.5 – Micrografias obtidas por MEV da superfície externa com ampliação de 100X

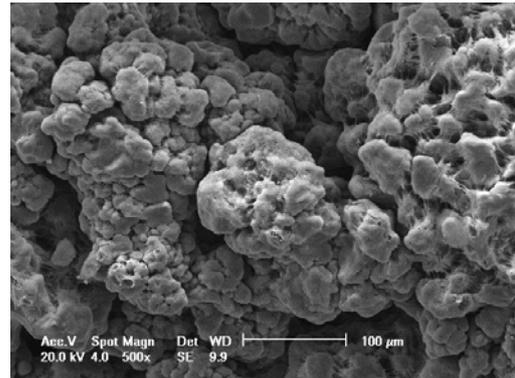
Análise da superfície de fratura (interna)

As imagens foram obtidas com as pré-formas fraturadas, isto é, rompidas em nitrogênio líquido e o local da fratura analisado. Analisando a interface entre duas partículas vizinhas, observa-se a formação de espaços vazios entre elas. Essas partículas apresentam formas que se encaixam, indicando que essas mantêm a forma que adquiriram ao serem moldadas por compressão (ver Figura 5.6). Estes espaços vazios são mais evidentes para as amostras B onde verifica-se as partículas pouco deformadas e encaixadas. Para as amostras A e A1 ainda se vê um espaçamento relativamente grande,

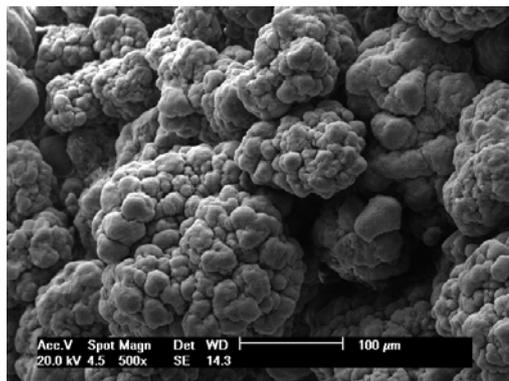
porém as partículas apresentam-se mais deformadas e encaixadas. Na amostra C as partículas estão bem encaixadas mostrando haver uma maior interação entre as elas.



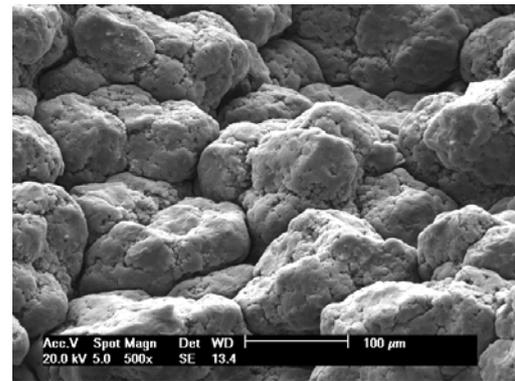
A



A1



B



C

Figura 5.6 – Micrografias obtidas por MEV das amostras fraturadas. (Ampliação 1000X).

5.3.3. Expansão

A medida de expansão foi determinada nas direções axial e transversal de aplicação da pressão nos corpos de prova com o objetivo de avaliar a estabilidade dimensional em função do tempo, adotando como referência as medidas logo após a moldagem das pré-formas, ou seja, tempo “zero”. Como os polímeros são materiais viscoelásticos, possuindo “memória” de forma, se espera que haja uma expansão e que esta persista por certo período de tempo. Os resultados dessas análises estão apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7 e representados nas Figuras 5.7 e 5.8. A expansão na direção transversal (*largura das pré-formas*) foi menor e estabilizou em um menor período de tempo do que na axial (*na direção da carga*). A expansão na direção axial apresentou maior incremento nas primeiras 24h seguido de um aumento menor até 200h e, com pequeno acréscimo até 360h. Já na direção transversal o aumento da expansão é menor comparado com o aumento na direção axial até as 360h. A amostra C foi a que menos expandiu. Provavelmente este comportamento pode estar associado à menor elasticidade das partículas uma vez que não apresentam fibrilas, como também, esta amostra apresentou maior valor de tensão de resistência à flexão (TRF), indicando uma maior densificação da pré-forma.

Tabela 5.6 – Resultado de expansão na direção axial

Amostra	Expansão Axial (mm)				Expansão Final (%)
	24h	144h	192h	360h	
A	0,176	0,233	0,259	0,281	2,46
A1	0,203	0,300	0,328	0,360	2,60
B	0,178	0,240	0,275	0,310	2,23
C	0,129	0,166	0,221	0,232	1,95

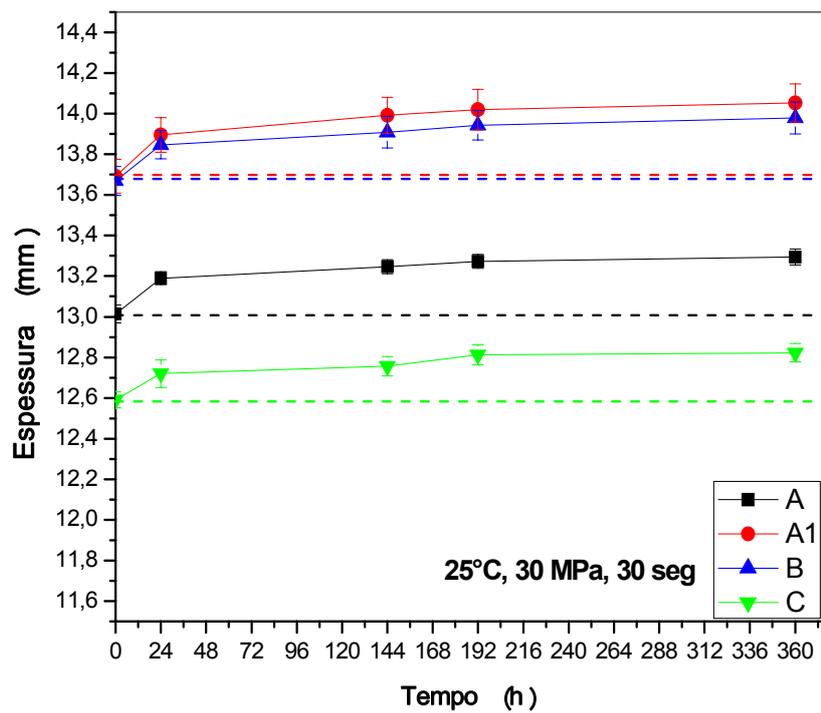


Figura 5.7. Variação da espessura em função do tempo. Direção axial.

Tabela 5.7 – Resultado de expansão na direção transversal

Amostra	Expansão Transversal (mm)				Expansão Final (%)
	24h	144h	192h	360h	
A	0,016	0,013	0,026	0,050	0,31
A1	0,033	0,036	0,053	0,049	0,31
B	0,039	0,037	0,051	0,065	0,41
C	0,007	-0,020	-0,005	-0,004	-0,02

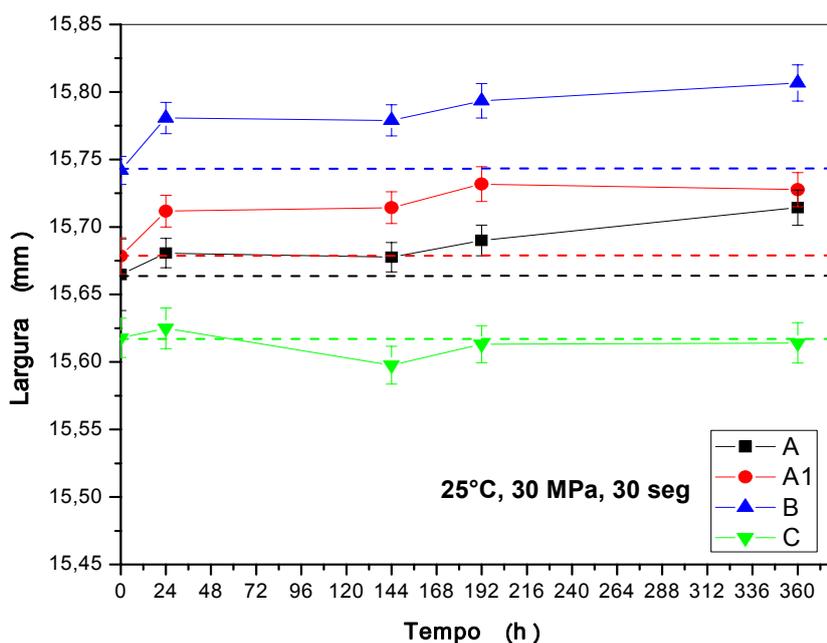


Figura 5.8. Variação da largura em função do tempo. Direção transversal.

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 5.8, verifica-se que a melhor resistência está relacionada à “boa compactação” das partículas que por sua vez está associada à capacidade destas em se acomodarem e se interconectarem. Assim, vê-se que características de homogeneidade de forma, tamanho e distribuição de partículas são importantes por contribuírem para uma melhor acomodação do pó. Como os polímeros possuem plasticidade com capacidade de se deformarem sob pressão, têm-se as características de grau de compressibilidade da partícula como fator determinante na moldagem da pré-forma por influenciar na interconexão entre as partículas e, como foi visto no presente estudo, esta capacidade está associada à “flexibilidade” e à densidade da partícula que pode ser correlacionada com a porosidade para os materiais estudados.

Tabela 5.8 – Resumo da caracterização dos pós e pré-formas.

Caracterizações	Amostras			
	A	A1	B	C
DP ₅₀ (µm)	120	240	190	190
Distribuição de Partícula	Larga	larga	larga	estreita
Dap (±0,006g/cm ³)	0,36	0,34	0,42	0,36
Densidade de Empacotamento (±0,04g/cm ³)	0,494	0,440	0,533	0,471
Fluidez do pó (±0,2seg/50g)	35	19	17	15
Porosimetria por intrusão de mercúrio (mL/g)	0,070±0,005	0,122±0,008	0,016±0,001	0,211±0,014
Porosimetria por absorção de óleo (%)	14,8±1,0	21,1±0,2	6,90±0,6	16,3±0,7
Área Superficial BET (m ² /g)	0,435±0,029	1,368±0,041	0,260±0,012	0,777±0,024
Morfologia	Partícula irregular formada por nódulos ligados por fibrila	Partícula irregular formada por nódulos ligados por fibrila	Partícula irregular formada por nódulos ligados por poucas fibrilas	Partícula regular formada por nódulos subdivididos em subpartículas. Não apresenta fibrilas
DVR (%)	73	70	72	75
Expansão Axial 360h (%)	2,46	2,60	2,23	1,95
TRF (MPa)	0,91±0,02	0,95±0,12	0,29±0,01	1,36±0,10
Xc ₁ (±1%)	66	67	63	78

5.4. Variação dos Parâmetros de prensagem

5.4.1. Variação da Pressão

A variação da densidade a verde relativa (DVR) com a pressão de compactação é mostrada na Figura 5.9. A densidade a verde relativa é expressa como a razão da densidade a verde e a densidade teórica do material. Observa-se que a densidade a verde relativa inicialmente aumenta

bruscamente até pressões próximas a 60 MPa, seguida de um leve incremento até alcançar um valor de platô em 100MPa. Valores semelhantes foram encontrados por Halldin and Kamel (1977) para amostras de PEUAPM. Cada amostra apresentou níveis diferentes de compactação, estando significativamente abaixo das suas densidades teóricas. As amostras A e A1 apresentaram o mesmo comportamento de compactação chegando a 83% de sua densidade teórica. A amostra C foi a que apresentou maior valor chegando a 92% e a amostra B foi a que obteve o mais baixo valor de compactação, 78%. Segundo Halldin and Kamel (1977), a densidade do platô é determinada, entre outros fatores, pelas propriedades elásticas do material e da partícula, e, pela morfologia de partícula, isto é, a habilidade de interligá-las mecanicamente. Essa habilidade para resistir à recuperação elástica ou expansão afetará o nível do platô. Trust et al. (1980) estudando materiais semelhantes verificaram que essa habilidade está associada a densidade da partícula e que partículas com morfologia fibrilar compactam melhor por gerar partículas menos densas. De acordo com a morfologia das amostras A, A1 e B, a amostra B por apresentar um número reduzido de fibrilas, implicou numa estrutura de partícula mais densa e, conseqüentemente, compactou menos. Apesar da morfologia da amostra C não apresentar fibrilas, dentre as quatro, foi a que mostrou a melhor compactação, assim como, maior intrusão de mercúrio (conforme Tabela 5.4), indicando um maior número de vazios e, conseqüentemente, menor densidade, facilitando a compactação.

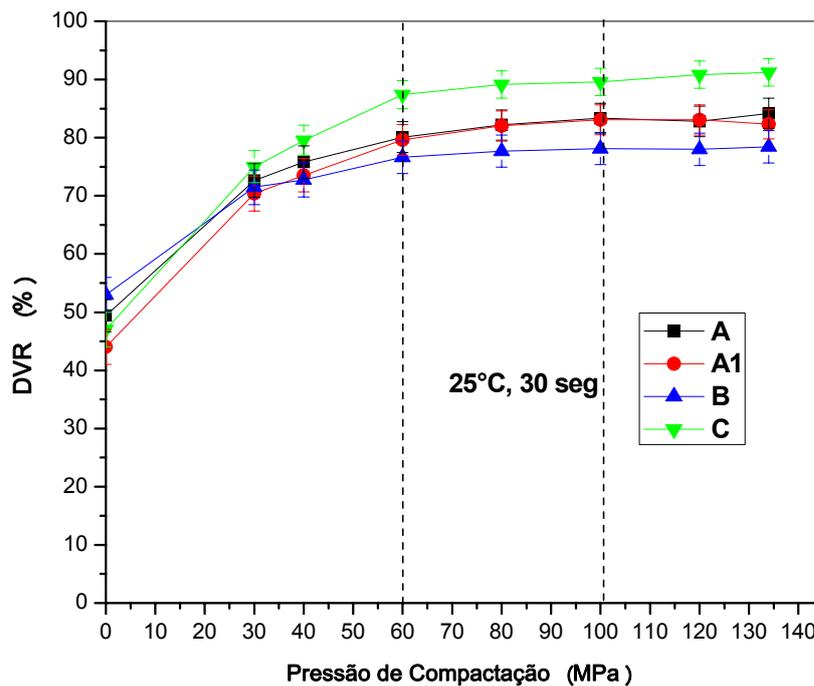


Figura 5.9. Curva da densidade a verde relativa (DVR) em função da pressão de compactação.

Na Tabela 5.9 estão apresentados os resultados obtidos de tensão de resistência à flexão (TRF) e densidade a verde relativa (DVR) em função da pressão de compactação para as amostras A, A1, B e C. A partir desses resultados, as curvas de TRF em função da pressão de compactação foram construídas e estão mostradas na Figura 5.10. Analisando os dados vemos que o material B, embora tenha um aumento percentual elevado (152%), ainda assim não conseguiria atender as condições de processamento exigidas pelo mercado que é de $1,0 \pm 0,05$ MPa, isso pode ser atribuído a baixa porosidade da partícula, dificultando a flexibilidade e interação física entre as partículas. Para os demais materiais, todos possuem boas propriedades mesmo na condição mínima de pressão, sendo que o material C foi o que obteve os melhores resultados de TRF que pode ser atribuído ao fato da maior porosidade proporcionar uma maior flexibilidade e conseqüentemente maior interação entre as partículas.

Tabela 5.9 – TRF e DVR em função da pressão de compactação

Pressão (MPa)	TRF (MPa) DVR (%)	A	A1	B	C
30	TRF	0,91±0,02	0,95±0,12	0,29±0,01	1,36±0,10
	DVR	72,6±2,9	70,4±3,0	71,5±3,0	75,0±2,8
40	TRF	1,31±0,08	1,39±0,06	0,44±0,07	1,94±0,09
	DVR	75,8±2,8	73,5±2,9	72,7±2,9	79,5±2,6
60	TRF	1,77±0,22	2,00±0,14	0,64±0,09	3,08±0,07
	DVR	80,1±2,7	79,6±2,7	76,6±2,8	87,4±2,4
80	TRF	2,11±0,14	2,44±0,17	0,70±0,09	3,47±0,08
	DVR	82,2±2,6	82,0±2,6	77,7±2,8	89,2±2,4
100	TRF	2,24±0,06	2,48±0,10	0,72±0,02	3,75±0,08
	DVR	83,3±2,6	83,1±2,6	78,1±2,8	89,6±2,4
120	TRF	2,28±0,03	2,52±0,07	0,71±0,03	3,90±0,08
	DVR	82,8±2,6	83,1±2,6	78,0±2,8	90,8±2,3
134	TRF	2,43±0,07	2,54±0,12	0,73±0,04	3,83±0,07
	DVR	84,2±2,6	82,3±2,5	78,4±2,8	91,2±2,4
Aumento (%)	TRF	167	168	152	182
	DVR	16	17	10	22

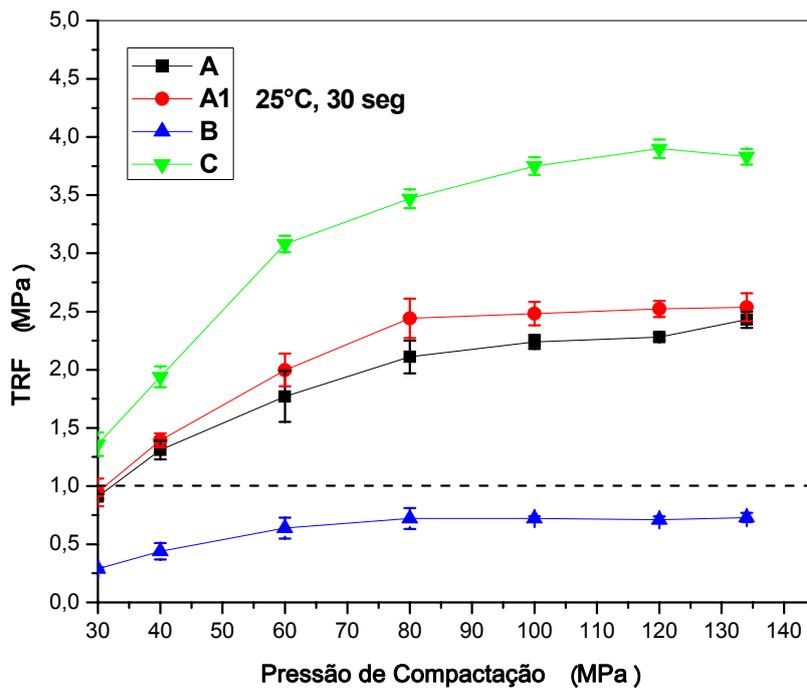


Figura 5.10 – Curva de compressibilidade em função da TRF

A Figura 5.11 mostra a relação entre densidade à verde relativa e tensão de resistência à flexão. Observam-se nas curvas diferentes comportamentos devido às características próprias de cada material. Além disso, para um mesmo valor de DVR, a amostra B apresenta comportamento inferior em relação às demais amostras, conforme também observado na Figura 5.12.

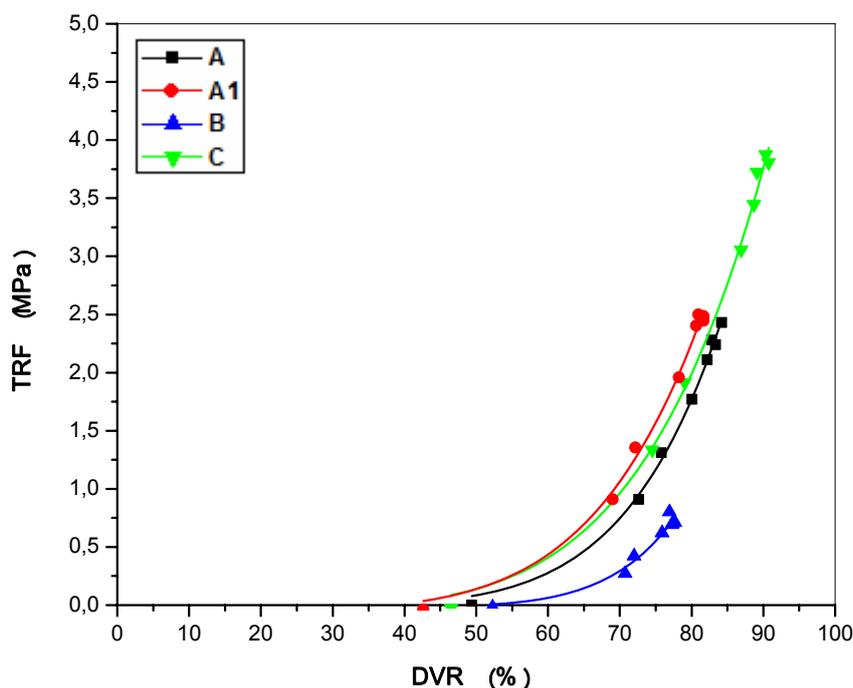


Figura 5.11 – Tensão de resistência à flexão (TRF) em função da densidade a verde relativa (DVR).

A Figura 5.12 mostra a tensão de resistência à flexão em função do parâmetro de densificação (DP). Quando os valores de tensão dos quatro materiais são mostrados em função do parâmetro de densificação, os pontos coincidem em uma única curva, independente das características de cada material. Esse comportamento é observado porque o DP leva em consideração as características individuais de cada partícula, tais como forma, tamanho, distribuição. O cálculo de DP está mostrado na equação (2).

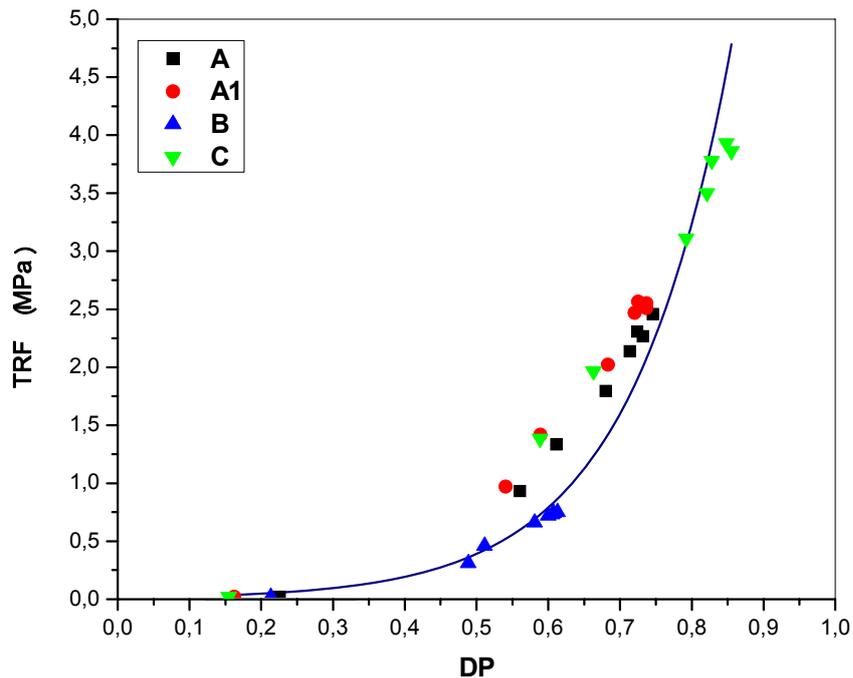


Figura 5.12. Curvas de compressibilidade baseadas no parâmetro de densificação. Dados experimentais ajustados à equação (3) para partículas de PEUAPM. Fonte: Halldin and Kamel (1977).

Pelo gráfico verifica-se uma boa correlação entre os dados experimentais e a curva obtida para os materiais estudados por Halldin e Kamel (1977). Apesar dos autores mencionarem que esta relação é válida para partículas de PEUAPM irregulares, percebe-se no presente estudo que também é válido para partículas com geometria mais regulares, visto que a amostra C apresenta essa morfologia e atende à relação.

5.4.2. Variação da Temperatura

O conjunto (molde, amostra e prensa) permaneceu nas faixas de temperatura definida por 30 minutos antes do início do ensaio. Os resultados de tensão e densidade a verde em função da temperatura estão apresentados na Tabela 5.10 e na Figura 5.13. Observa-se que o aumento da temperatura aumenta a densificação do material melhorando sua resistência. Thomas et al. (1997) obtiveram resultados semelhantes em uma amostra de PEUAPM moldada a temperaturas de 65°C à 125°C. Eles verificaram que, sob pressão constante, o aumento da temperatura aumenta a deformação das partículas no estado sólido e também facilita a interconexão das partículas na pré-forma.

Pelo fato da temperatura influenciar na “moldabilidade” das partículas todas as amostras tiveram um incremento na TRF e DVR conforme Tabela 5.10 e Figura 5.13. Como a amostra C possui uma estrutura mais porosa, o que já facilita a “moldabilidade”, não se verificou um aumento significativo quanto para a amostra B, que apresenta uma estrutura de partícula menos porosa.

Tabela 5.10 – Tensão de resistência à flexão (TRF) e densidade à verde relativa (DVR) em função da temperatura

Temperatura (°C)	TRF (MPa) DVR (%)	A	A1	B	C
25	TRF	0,91±0,02	0,95±0,12	0,29±0,01	1,36±0,10
	DVR	75,24±2,76	73,07±2,60	73,72±2,75	78,83±2,35
40	TRF	1,34±0,10	1,90±0,07	0,49±0,06	2,10±0,09
	DVR	77,29±2,90	80,78±2,60	75,44±2,60	85,33±2,34
60	TRF	1,52±0,09	2,06±0,17	0,73±0,10	2,35±0,14
	DVR	80,24±2,80	82,63±2,62	77,65±2,40	87,59±2,35
80	TRF	2,06±0,16	2,47±0,14	0,96±0,15	2,56±0,09
	DVR	82,56±2,65	84,51±2,59	78,67±2,35	89,39±2,35
Aumento (%)	TRF	126	160	231	88
	DVR	10	16	7	13

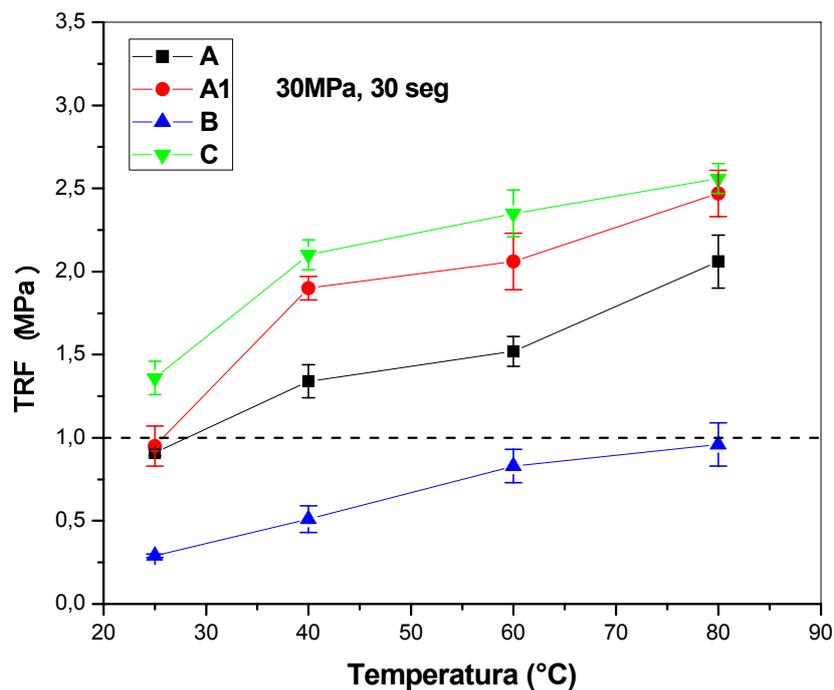


Figura 5.13. Variação da tensão de resistência à flexão (TRF) em função da temperatura.

Por meio da análise das micrografias na Figura 5.14, observa-se que a influência da temperatura foi nitidamente percebida na superfície das amostras, que ficou com aspecto de um material “plastificado”, dando uma maior resistência na superfície do que no interior do corpo de prova. Isso ocorre provavelmente pela maior troca térmica que acontece na região próxima ao molde, contribuindo para uma maior deformação da partícula. Isso ficou evidenciado para a amostra B, que apesar do efeito da densificação ter sido menor na temperatura que na pressão o ganho na TRF foi maior. Assim, a medida da TRF é mais dependente na superfície do corpo de prova onde se inicia a propagação da trinca.

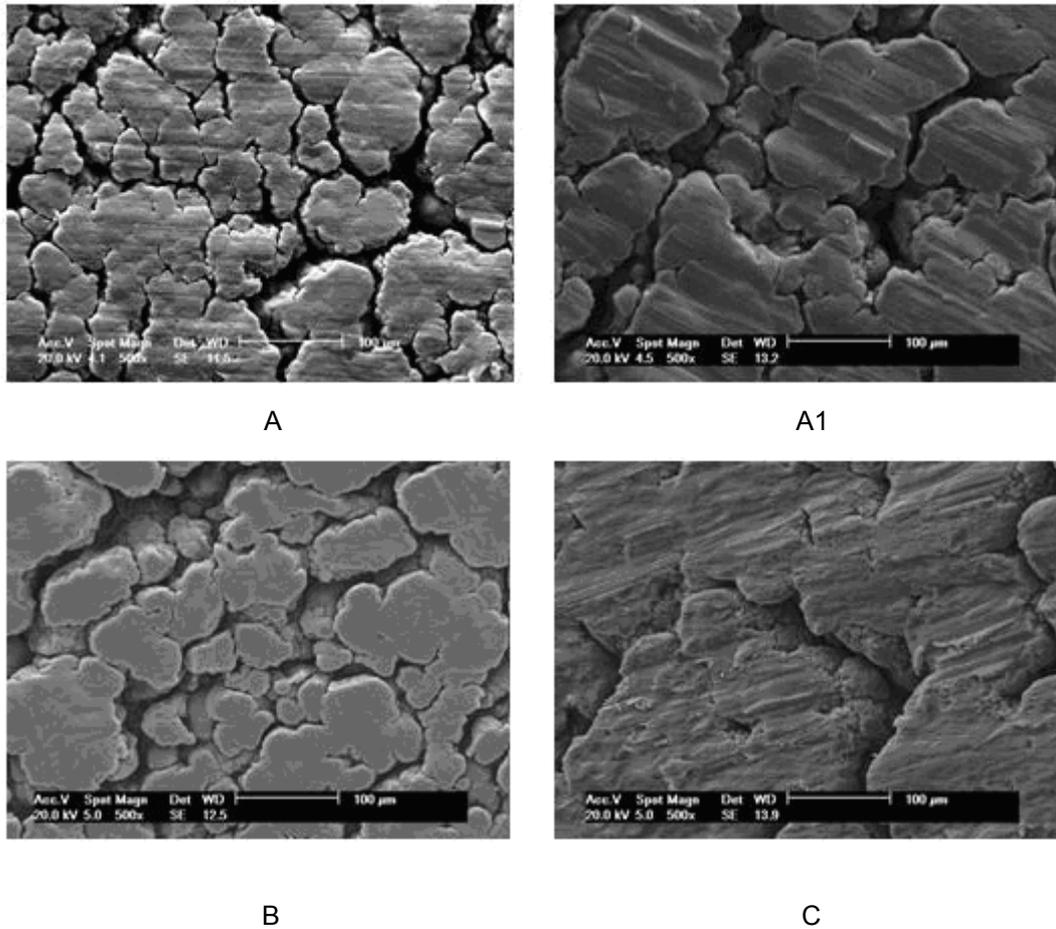


Figura 5.14. Micrografias obtidas por MEV das amostras moldadas a 80°C. Ampliação 500 X.

5.4.3. Variação do Tempo

Pelos dados apresentados na Tabela 5.11 e na Figura 5.15, observa-se um aumento mais pronunciado na TRF para a amostra C, cerca de 90 segundos para estabilização. Para as amostras A e A1 foi necessário um tempo de 60 segundos para estabilizar o valor da TRF. A variação do tempo para a amostra B não apresentou nenhuma contribuição, por ser um material mais denso. De um modo geral o aumento do tempo favorece a acomodação das partículas, devido aos espaços vazios, principalmente para materiais compressíveis, ou seja, menos densos.

Tabela 5.11 – Tensão de resistência à flexão (TRF) e densidade à verde relativa (DVR) em função do tempo

Tempo (seg)	TRF (MPa) DVR (%)	A	A1	B	C
30	TRF	0,91±0,02	0,95±0,10	0,29±0,10	1,36±0,12
	DVR	72,64±2,60	72,04±2,95	68,75±2,60	75,00±2,76
60	TRF	1,22±0,15	1,44±0,10	0,19±0,15	1,92±0,10
	DVR	75,11±2,58	73,28±2,77	70,03±2,40	79,73±2,76
90	TRF	1,38±0,14	1,41±0,09	0,20±0,17	2,20±0,11
	DVR	75,82±2,62	73,44±2,76	70,80±2,90	81,41±2,79
120	TRF	1,36±0,12	1,45±0,13	0,31±0,16	2,21±0,08
	DVR	76,05±2,60	74,45±2,40	71,47±2,79	81,36±2,35
150	TRF	1,39±0,13	1,65±0,15	0,30±0,14	2,31±0,11
	DVR	76,62±2,62	75,63±2,35	72,71±2,65	81,35±2,34
Aumento (%)	TRF	53	74	3	70
	DVR	5	5	6	8

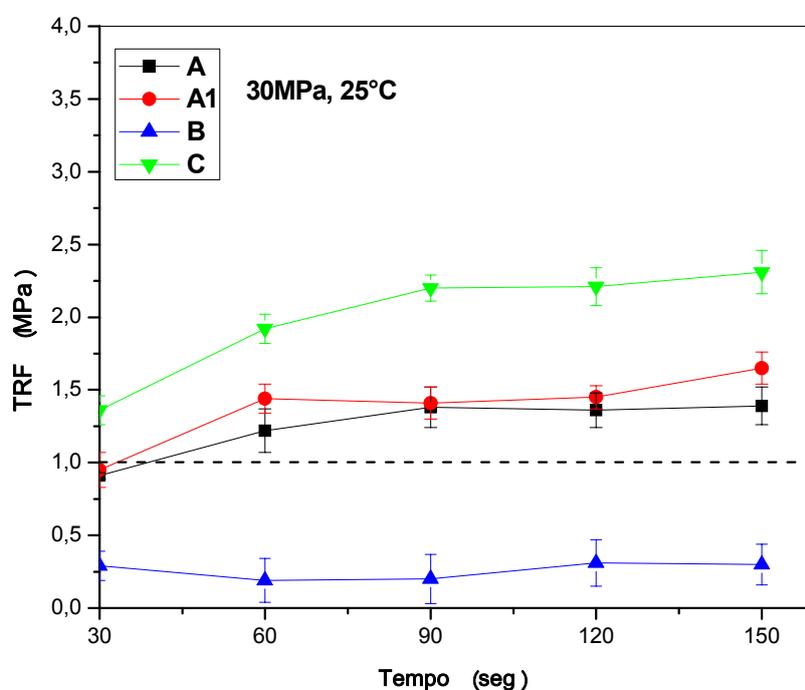


Figura 5.15. Variação da tensão de resistência à flexão (TRF) em função do tempo.

Dos três parâmetros de prensagem avaliados em função da TRF conforme a Figura 5.16, a pressão e o tempo tiveram uma maior contribuição para a amostra C por ser a mais porosa entre as quatro amostras e, portanto a mais compressível. Já a temperatura acarretou em um maior incremento de TRF para a amostra B (mais densa) contribuindo para uma maior mobilidade entre as partículas.

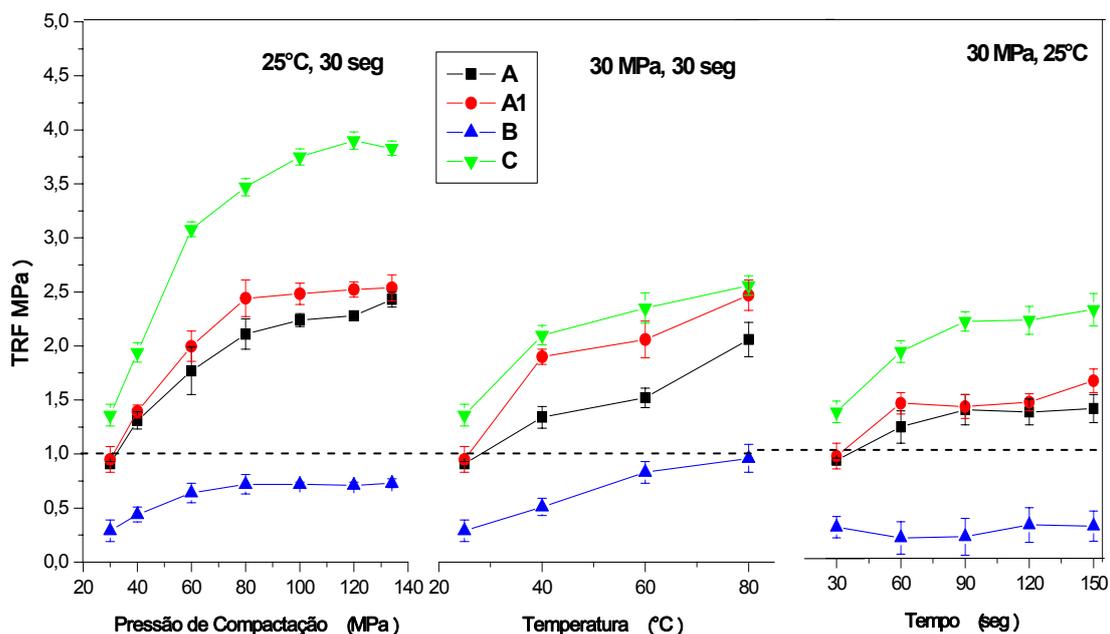


Figura 5.16. Efeito da pressão de compactação, temperatura e tempo na tensão de resistência à flexão.

A densidade a verde relativa (DVR) é a relação entre a densidade a verde pela densidade teórica. Portanto, espera-se que com aumento da variação da pressão, bem como variação do tempo sob pressão, terá maior ganho percentual a amostra que tiver maior capacidade de densificar. Dos três parâmetros de prensagem avaliados em função da DVR para as amostras analisadas conforme a Figura 5.17, a pressão foi o que apresentou a maior contribuição na densificação, seguido da temperatura e do tempo. Porém, avaliando separadamente a contribuição destes parâmetros em cada amostra, verifica-se que para amostra C, a variação da pressão teve maior contribuição (22%) na densificação, o que evidencia a maior porosidade interna deste

material. Para a amostra B, a variação foi somente de 10%, o que demonstra que este material apresenta partículas densas, dificultando a compactação. A variação da temperatura trouxe menor contribuição para a amostra B (7%) devido à maior densidade de partícula. Em relação ao tempo, a amostra C, como era de se esperar, foi a que apresentou o maior ganho (8%).

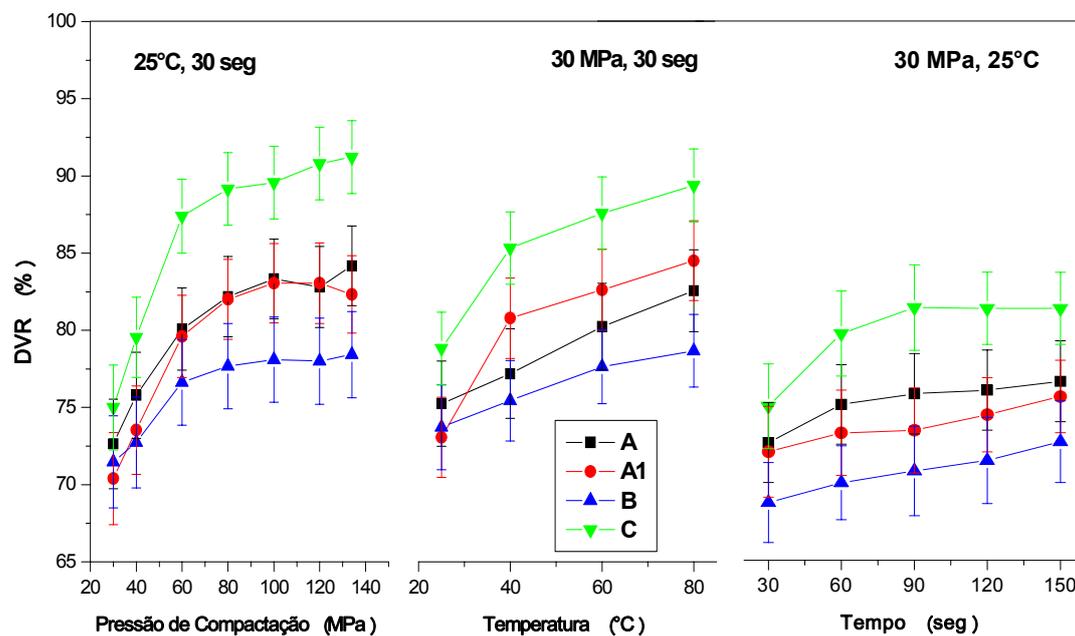


Figura 5.17. Efeito da pressão de compactação, temperatura e tempo na DVR.

6. CONCLUSÕES

- A melhor propriedade de resistência a verde foi obtida para o material que apresentou maior porosidade pelo ensaio de intrusão de mercúrio. Essa maior porosidade pode estar associada à melhor capacidade da partícula em se acomodar por gerar uma partícula mais “flexível”.
- Para a aplicação de peças que requer obtenção de pré-formas, as amostras A, A1 e C são adequadas, pois apresentaram resistência à flexão e boa compactação. A amostra B só atenderia a esta aplicação com pré-formas obtidas sob pressão em temperaturas $\geq 80^{\circ}\text{C}$.
- O parâmetro de densificação é função direta da porosidade interparticular que favorece a TRF.
- O aumento da pressão no processo de moldagem por compressão a frio aumenta a TRF para pós de PEUAPM que tenham menor porosidade interparticular, pois aumenta a densificação.
- O aumento da temperatura no processo de moldagem por compressão a frio, favorece a movimentação entre as partículas, conferindo uma maior adesão e aumentando a TRF mesmo sem aumento significativo na densificação. Isto é mais evidente na superfície das pré-formas que está em contato direto com a superfície do molde.
- O aumento do tempo no processo de moldagem por compressão a frio, acarreta em um pequeno aumento na TRF, pois permite uma melhor acomodação das partículas, especialmente para pós de PEUAPM que apresentem menor porosidade interparticular.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Usar a ferramenta de planejamento experimental, usando a técnica de compactação a frio com quatro fatores e três níveis cada, para a amostra B, para avaliar qual desses parâmetros tem maior impacto nas propriedades mecânicas (tensão de resistência a flexão – TRF) e na compactação (densidade a verde). Fatores como: temperatura, pressão, tempo (obtenção das pré-formas) e livre sinterização das pré-formas;
- Pesquisar técnicas para determinar dureza da partícula e densidade teórica do PEUAPM, para maior compreensão das propriedades desses materiais;
- Aplicar os modelos matemáticos (Furnas, Andreasen e Alfred) e avaliar a eficácia para a moldagem de pré-formas de PEUAPM;
- Fazer uso de cargas em pós de PEUAPM moldados por compressão a frio para avaliar a contribuição nas propriedades mecânicas (TRF) e na densidade a verde.
- Usar técnica de Difração de Raios-X para determinar a estrutura cristalina dos materiais estudados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAJARIA, S. H.; BELLARE. A. Deformation, Morphology, and Wear Behavior of Polyethylene Used in Orthopedic Implants. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*, Mar. 1998.

BAYÓN, J. C.; GOMES, P. T.; MOYA,S.A.; ORO,L.A.; ROSALES, M.; DELGADO, R.S.; SANOTS, E. N.; SOLA, E.; TORRENS, H. **Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogênea**, p. 93-95, 2000.

Catálogo Braskem. UTEC, 2008.

Catálogo PPD Group, 1998.

Chemical Abstract. Disponível em: <<http://www.cas.org/>>. Acesso em: 14 mai. 2008.

CLARK, K.; EHLERS, J.; WANG, L. **Method for Making Articles by cold compaction Molding and the Molded Articles Prepared Thereby**. US n. 6.846.869 B2, 12 Aug. 2004, 25 Jan. 2005.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, Rio de Janeiro, 2003.

CRAWFORD R. J., PAUL D. W. Cold compaction of polymers powder. **Mater J. Sci.**, vol. 17, p. 2267, 1982.

Crawford R. J., Paul D. W. Cold compaction of polymers powder. **Mater J. Sci.**, vol. 17, p. 2267, 1982. Ashby Building, Department of Mechanical and Industrial Engineering, The Queen's University of Belfast, Stranmillis Road, Belfast, UK, (1981).

HALLDIN, G. W.; KAMEL, I. L. Powder processing of UHMWPE – I. Powder characterization and compaction. **Polymer Engineering and Science**, Philadelphia, Pennsylvania, v. 17, n. 1, Jan. 1977.

JOG, J. P. Solid state processing of polymers: A review. **Advances in Polymer Technology**. India, v. 12, n. 3, p. 281-289, 1993.

JOO, Y. L.; HAN, O. H.; LEE H. K., SONG, J. K.; *Polymer* 2000, 40, 1335.

KRISHNAMURTHY, V.; KAMEL, I. L. Cold Compaction and Sintering of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Containing a Segregated Iron Network. **Polymer Engineering and Science**. Philadelphia, Pennsylvania, v. 29, n. 8, July. 1980.

KURTZ, S., M. **The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement**. Edit. Elsevier Academic Press. Philadelphia: Drexel University, 2004

McGEARY, R.K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v.44, p.513-522, 1961.

NARKIS, M.; ROSENZWEIG, N. **Polymer Powder Technology**. Israel, Copyright ©, 1995.

NORMA ABNT NBR 14922, 2003.

Nunes, 2003. Apostila de Metalurgia do pó. <http://www.dcomm.puc-rio.br/~ranunes/org/caracterizacao1.pdf>. Acesso: 25/06/2008.

OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V.C., PILEGGI, R. G., STUDART, A. R., **Dispersão e Empacotamento de Partículas**.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Influencia dos Modelos de Alfred e de Andreasen sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. **Cerâmica**, v. 43, p. 283-284, 1997.

PILEGGI, R. G. **Efeito da distribuição granulométrica sobre o comportamento reológico de concretos refratários**. São Carlos: UFSCAR, 1996. 210 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – CCET.

POLIALDEN PETROQUÍMICA S/A (Camaçari, BA). Marcos Antônio Tavares Marinho, Ricardo di Pietro Nóbrega, Alan Kardec do Nascimento. **Sistema catalítico apropriado para produção de polietileno de peso molecular ultra**

alto, processo para produção de um componente catalítico e uso de sistema catalítico obtido. BR n. PI 9203645-7 A, 17 set. 1992, 22 mar. 1994.

ROY, D.M., SCHEETZ, B.E., SILSBEE, M.R. Processing of optimized cements and concretes via particle packing. **Journal of Materials Education**, v.15, p. 1-16, 1993.

SANGEETA, H., JOG, J. P. Sintering of ultra high molecular weight polyethylene. **Bull. Mater. Sci.**, v. 23, n. 3, p. 221-226, Jun. 2000.

SIMANKE, A. G.; ROCHO, G. S.; ROCHA, E. M. A.; SOUZA de, G. C.; TERÇARIOL W.; AZEREDO, A. P.; MOTA, F. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular: Influencia da Microestrutura e Morfologia nas Propriedades Térmicas e Mecânicas. In: 8° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS,

THOMAS, Y.; PELLETIER, S.; DEMERS, C. Effect of Processing Parameters during Warm Compaction and Free Sintering of UHMWPE Powders. **Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers**. v. 2, p. 1551-1555, 1997.

TRUSS, R. W.; HAN, K. S.; WALLACE, J. F.; AND GEIL, P. H. Cold Compaction Molding and Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene. **Polymer Engineering and Science**. Cleveland, Ohio, v. 20, n. 11, July. 1980.

_____. Powder compaction, sintering, and rolling of ultra high molecular weight polyethylene and its composites. **Journal of Macromolecular Science - PHIS**, v. 19, n. 3, p. 313-349, 1981.

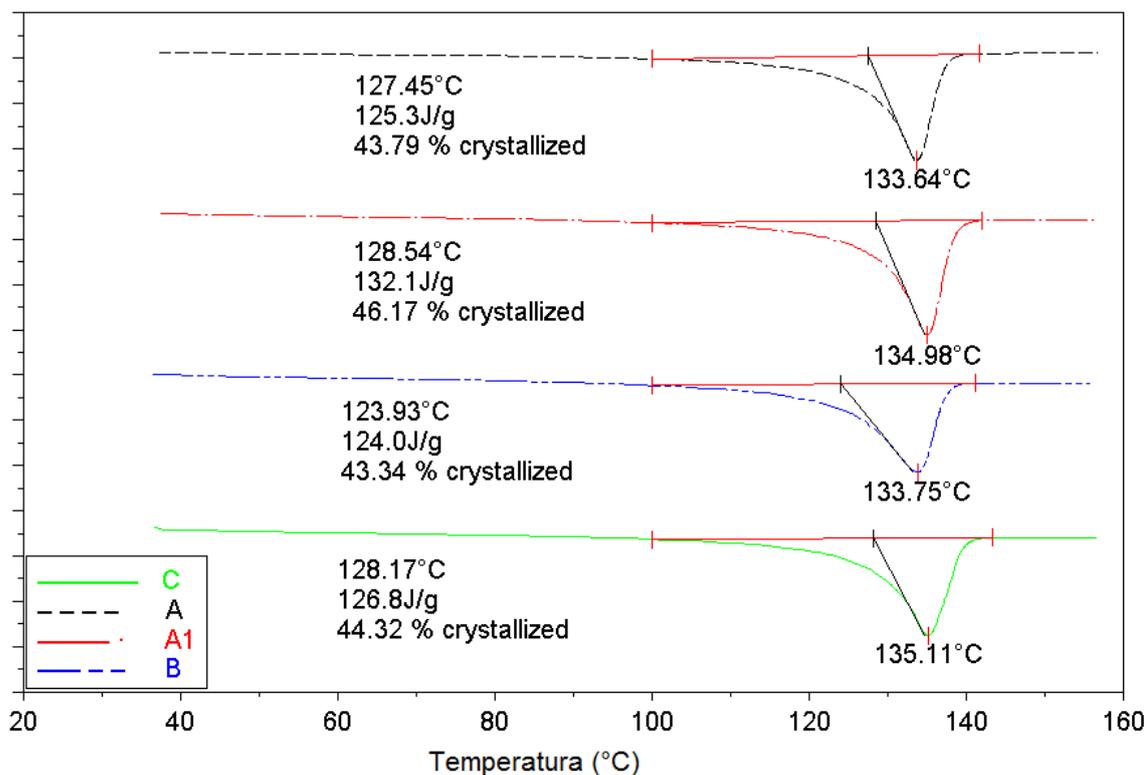
WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. John-Willey, New York, 1986.

Wu, J. J.; Buckley, C. P.; O'Connor, J. J. J. **Mater. Sci. Letters** V. 20, 473-475, 2000.

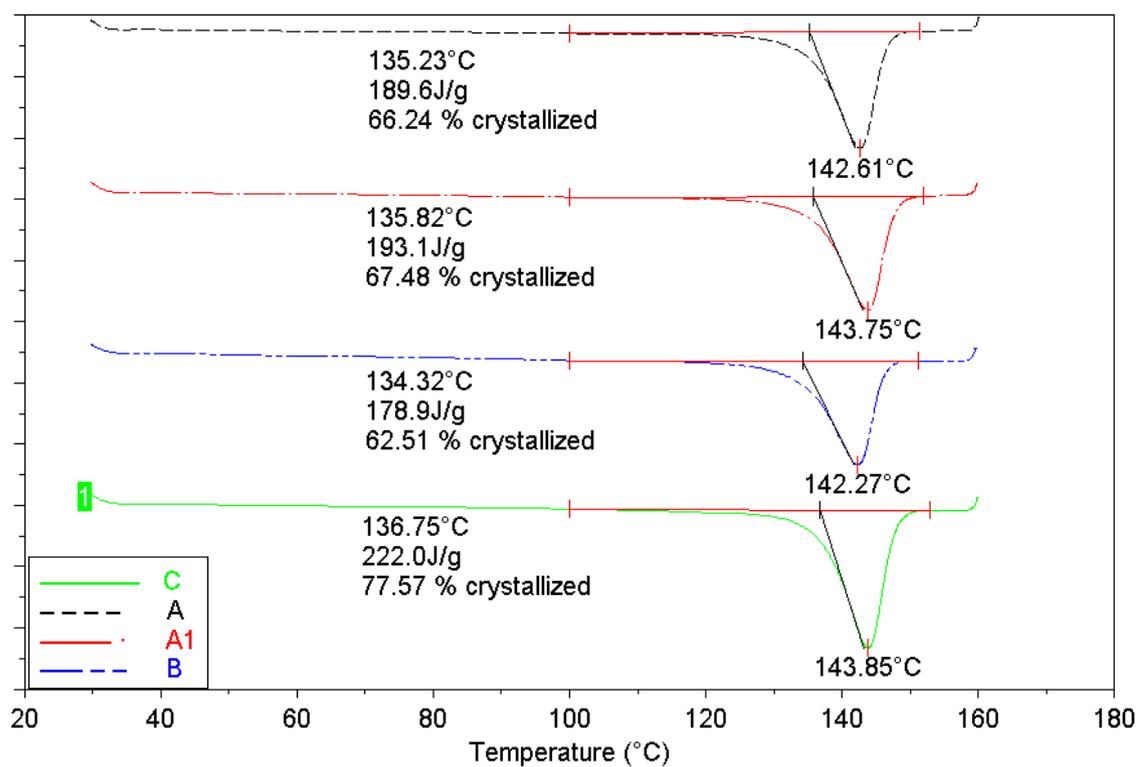
XU, L.; FAN, Z.; ZHANG, H. BU. **Journal of Chemical Physics**. 2002, 117, 6331.

ANEXO A

- Termograma 1ª Fusão



- Termograma 2ª Fusão

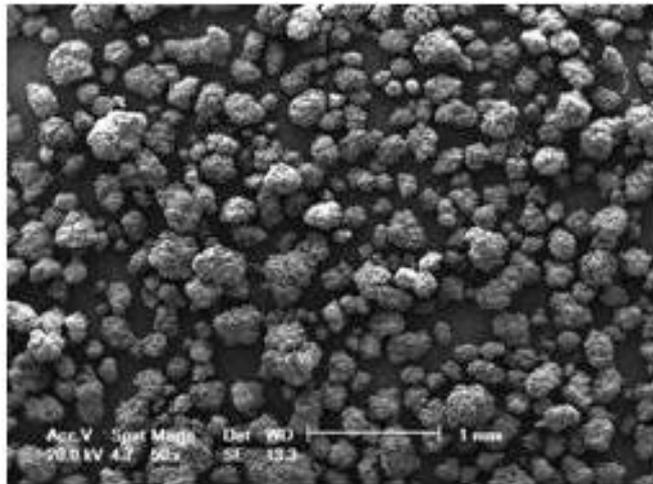


ANEXO B

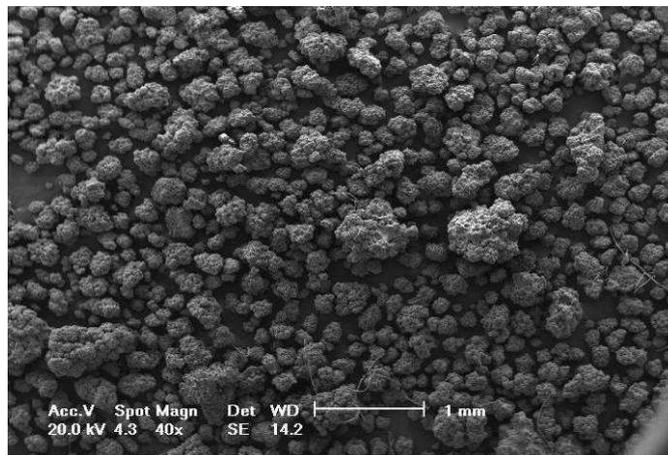
Micrografias do Pó

- Aumento 50 X

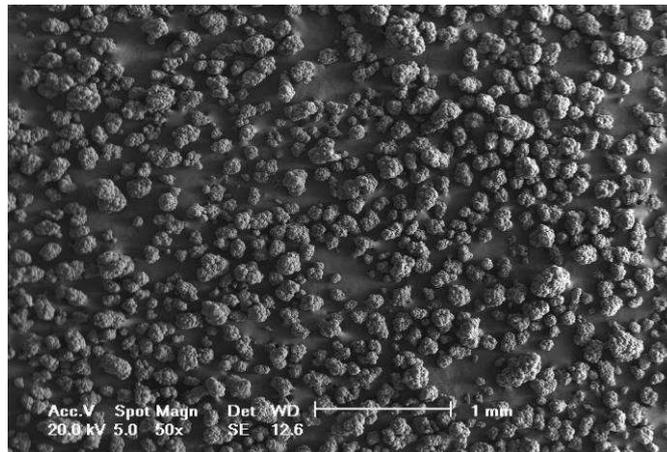
Amostra A



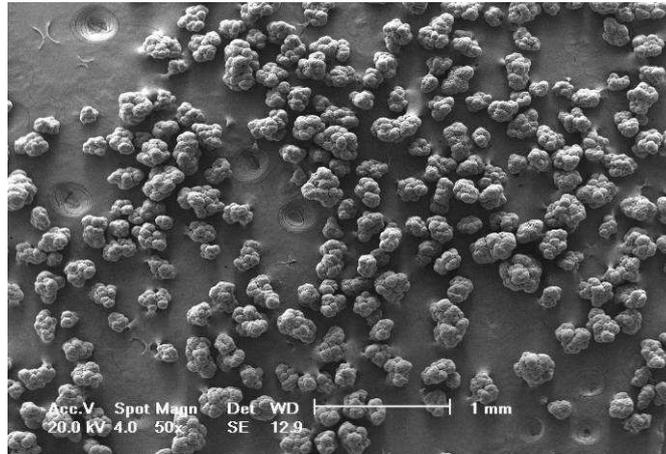
Amostra A1



Amostra B

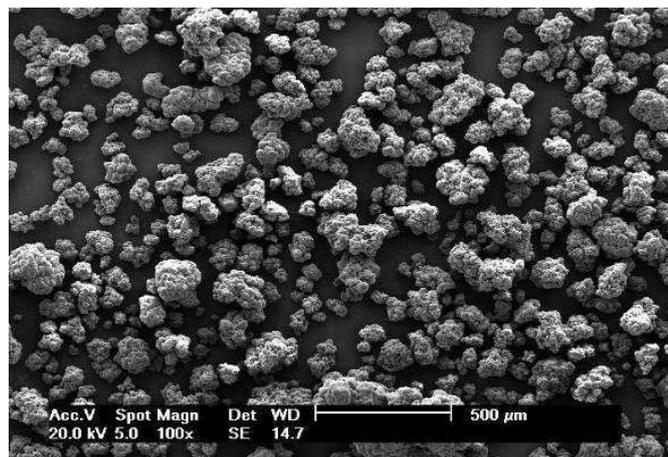


Amostra C

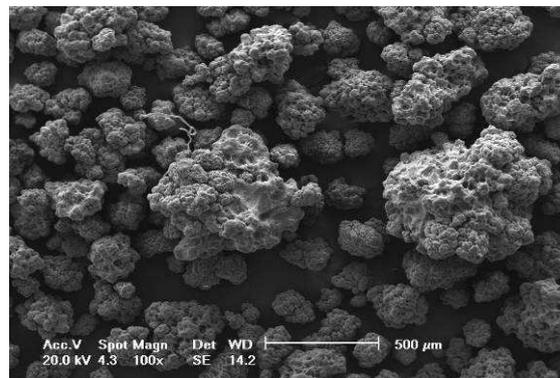
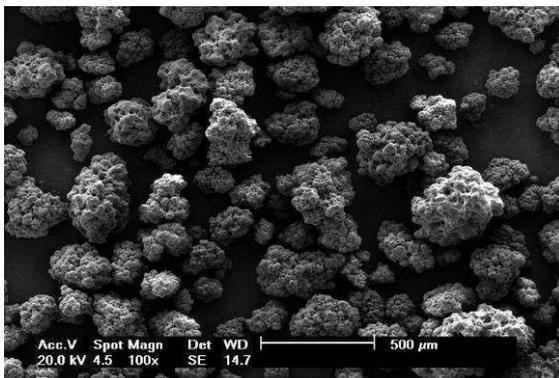


- Aumento 100/150 X

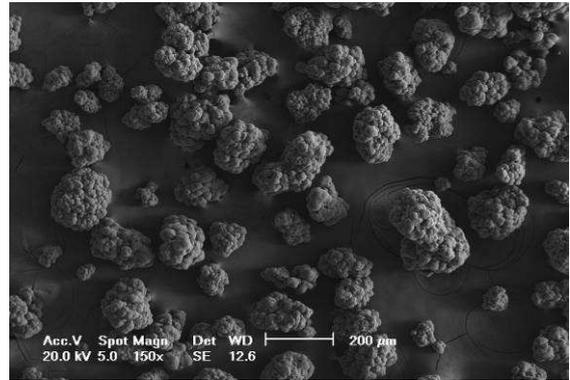
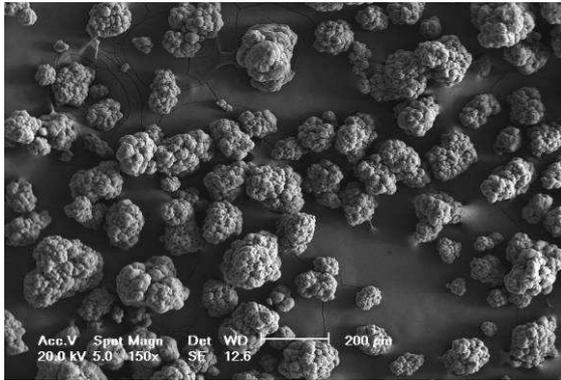
Amostra A



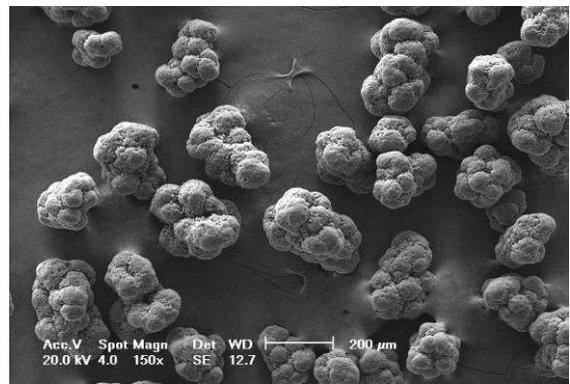
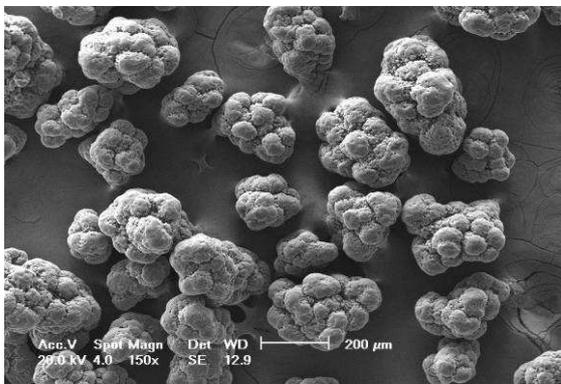
Amostra A1



Amostra B

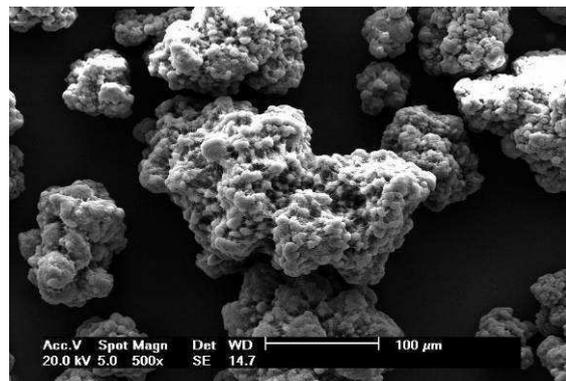
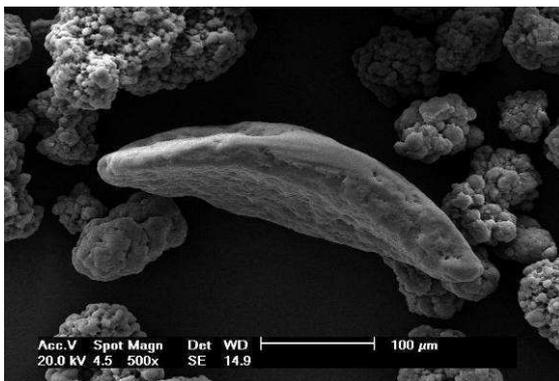


Amostra C

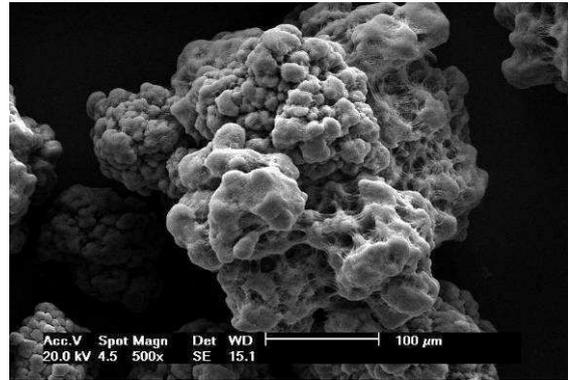
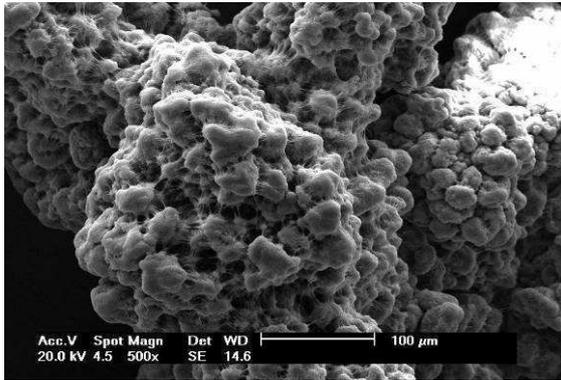


- Aumento 500 X

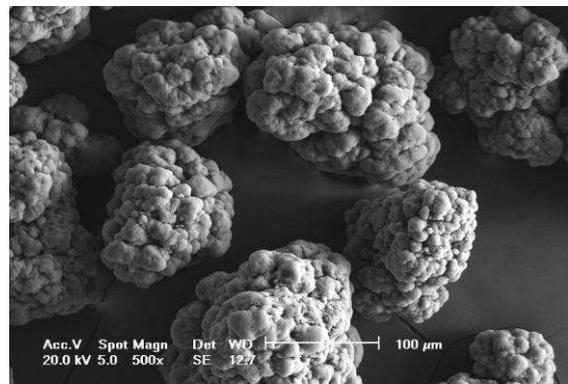
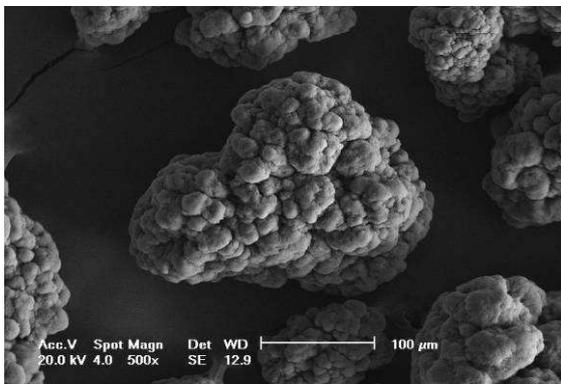
Amostra A



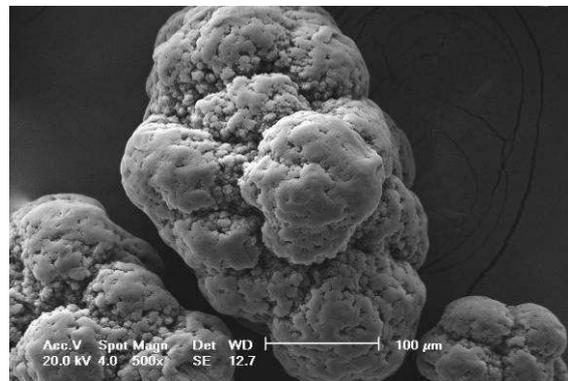
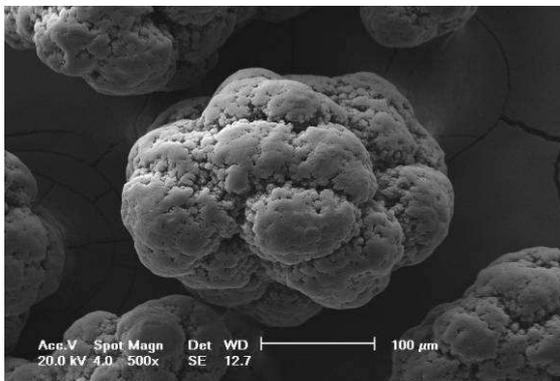
Amostra A1



Amostra B

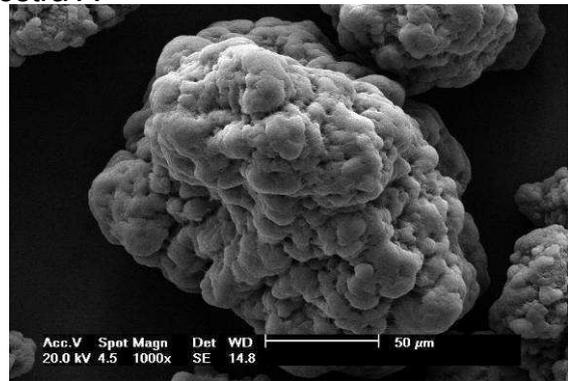
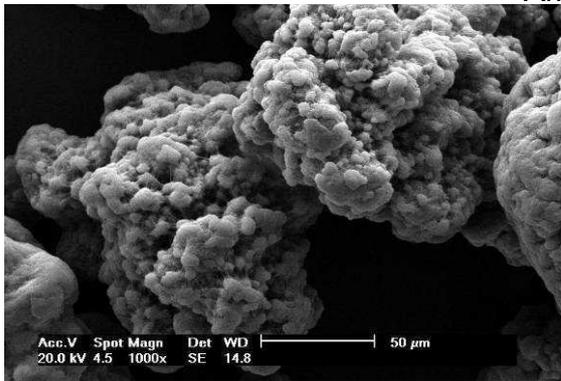


Amostra C

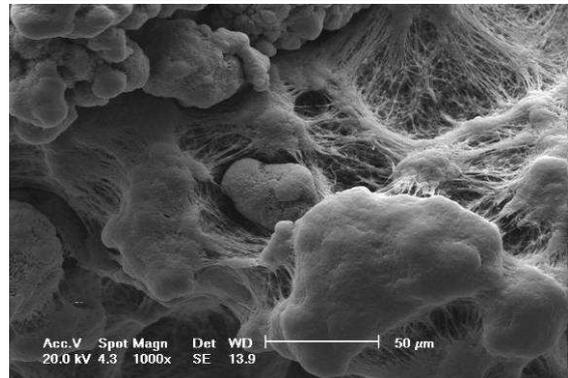
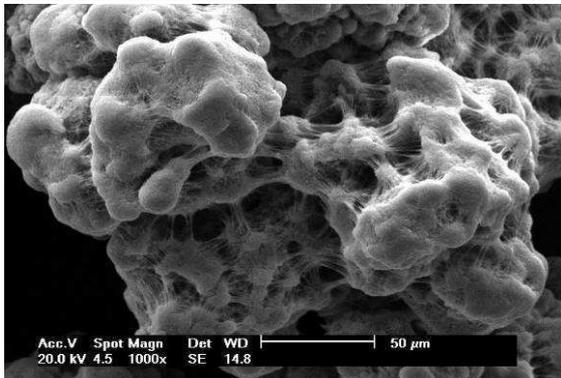
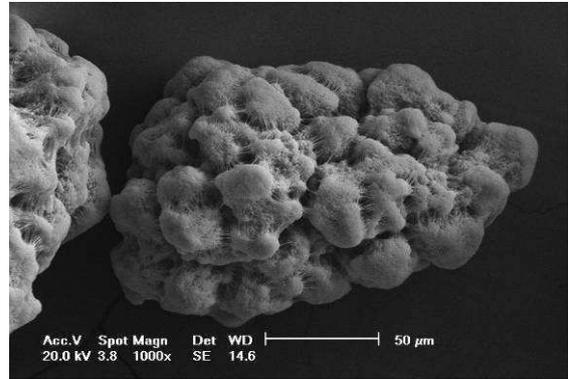
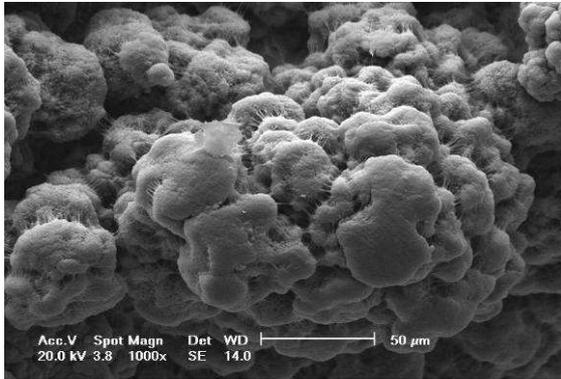


- Aumento 1000 X

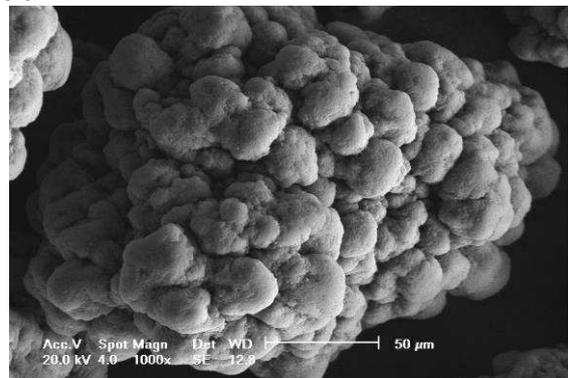
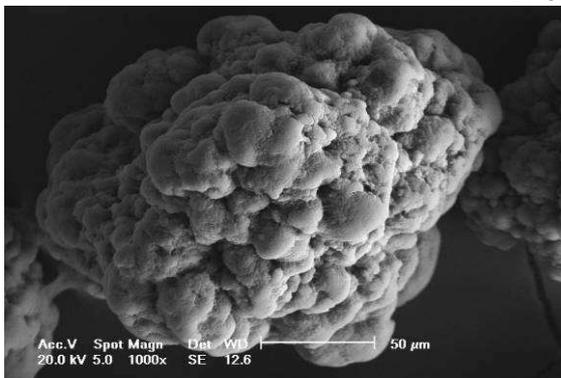
Amostra A



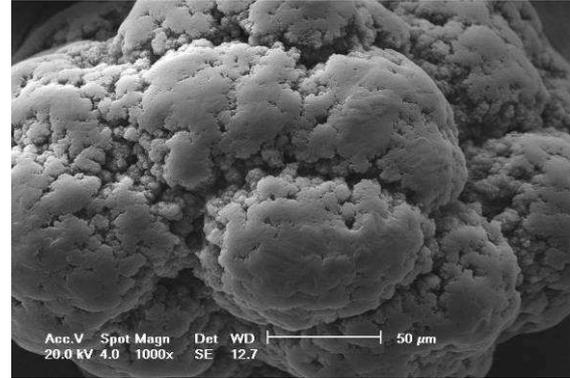
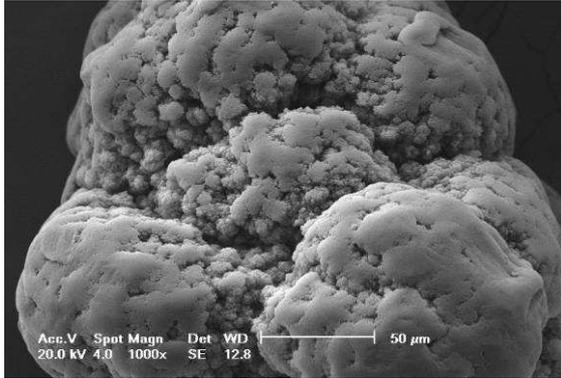
Amostra A1



Amostra B

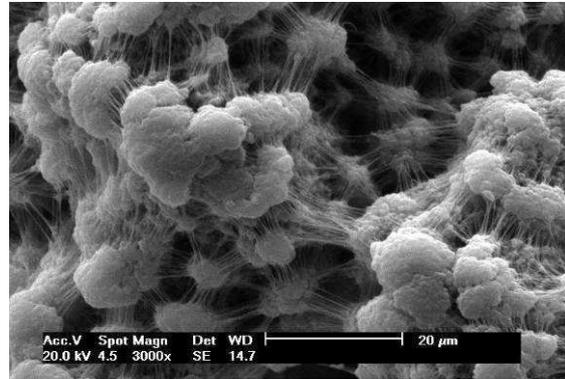
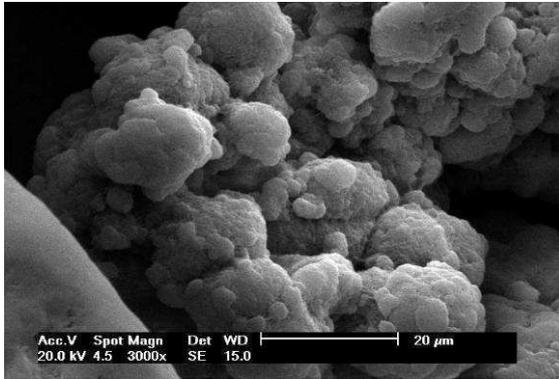


Amostra C

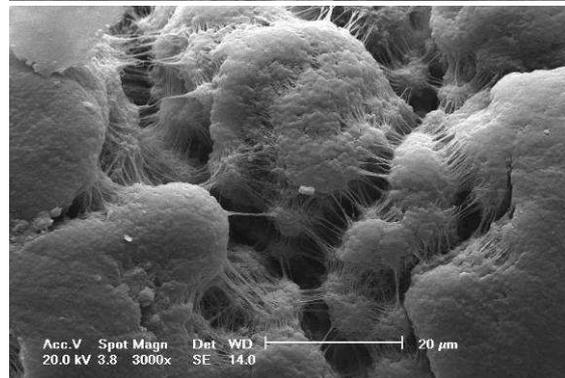
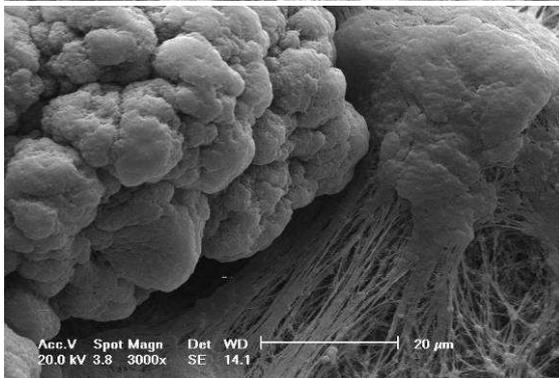
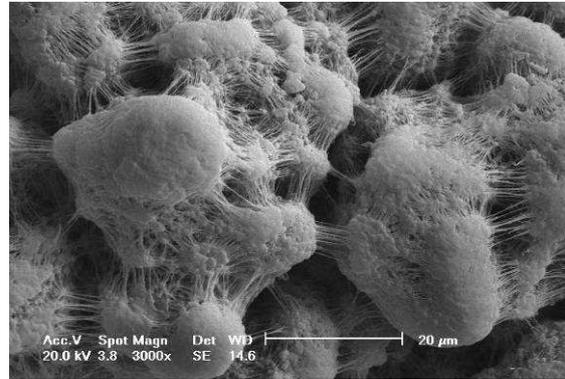
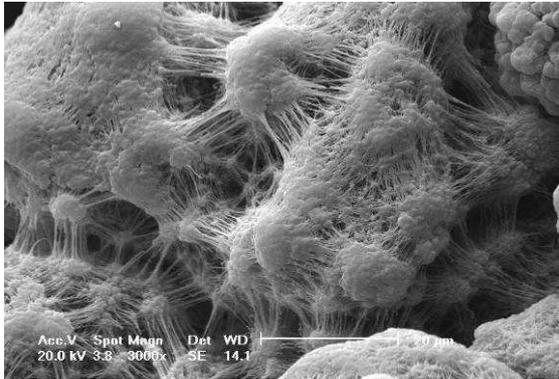


- Aumento 3000 X

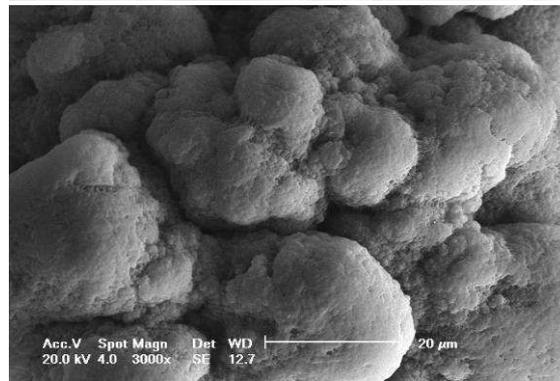
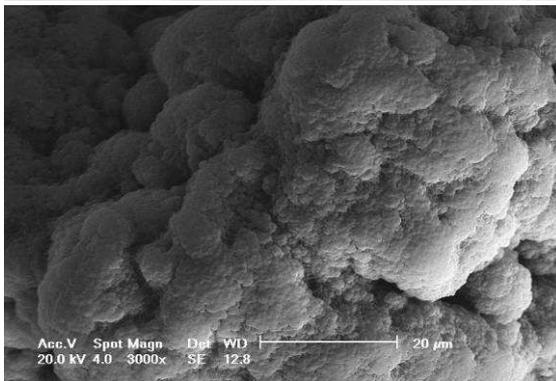
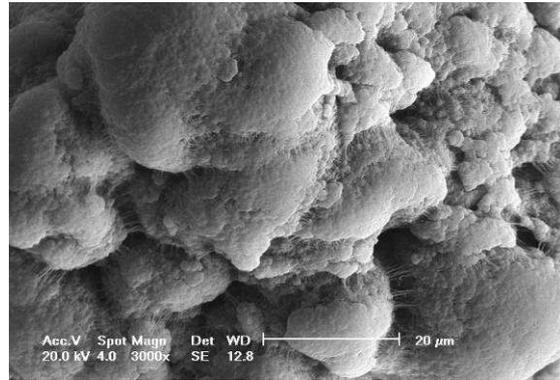
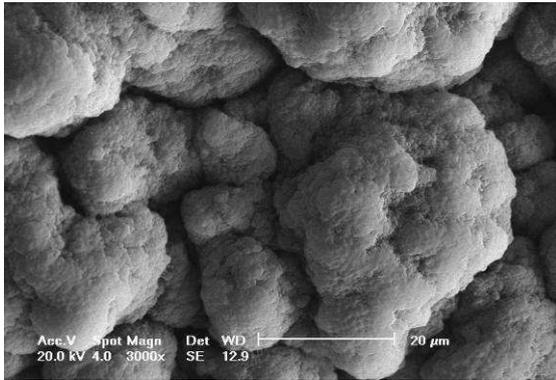
Amostra A



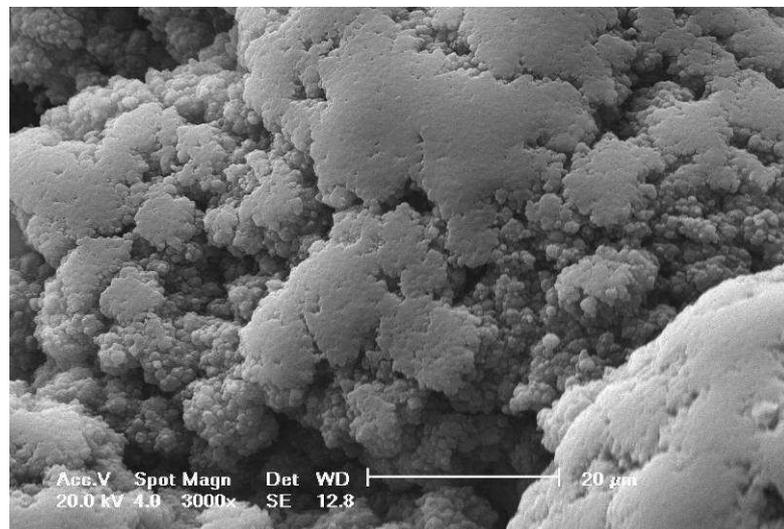
Amostra A1



Amostra B



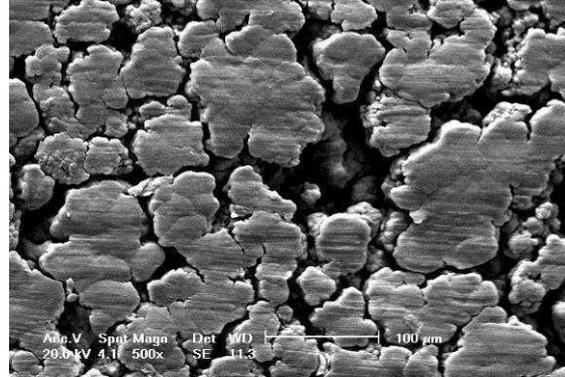
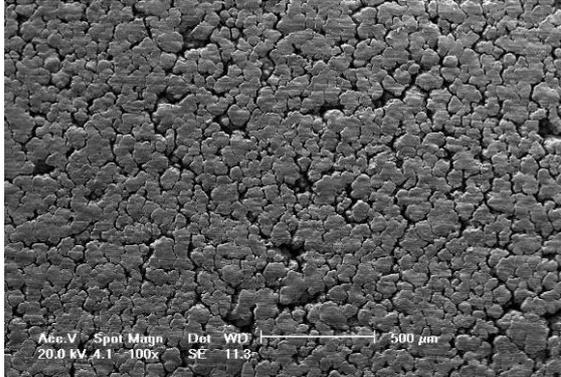
Amostra C



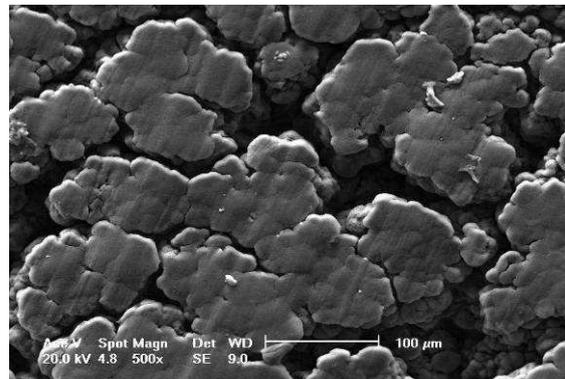
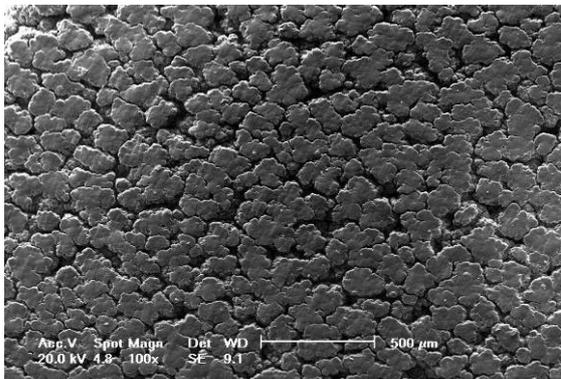
Micrografias Barra – Superfície

- Aumento 100 e 500 X

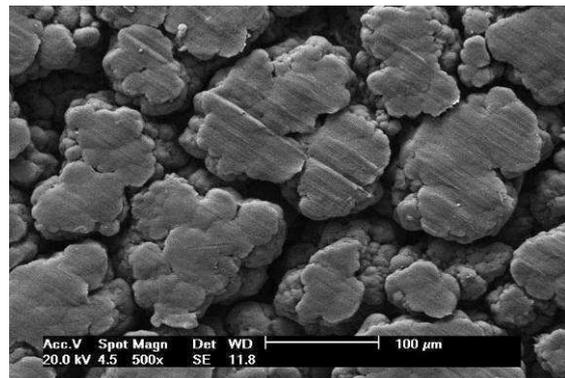
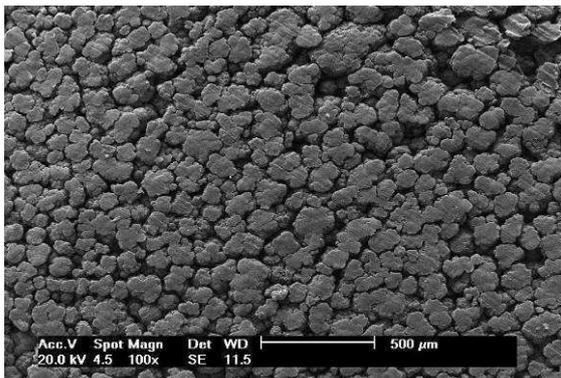
Amostra A



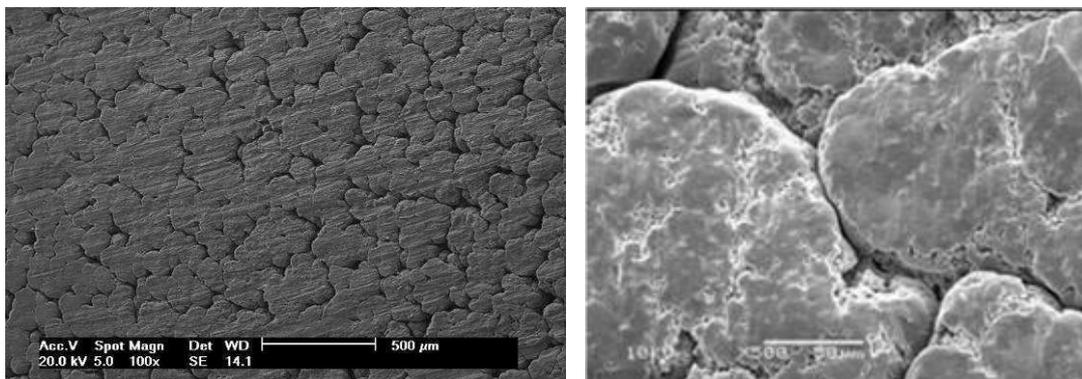
Amostra A1



Amostra B



Amostra C

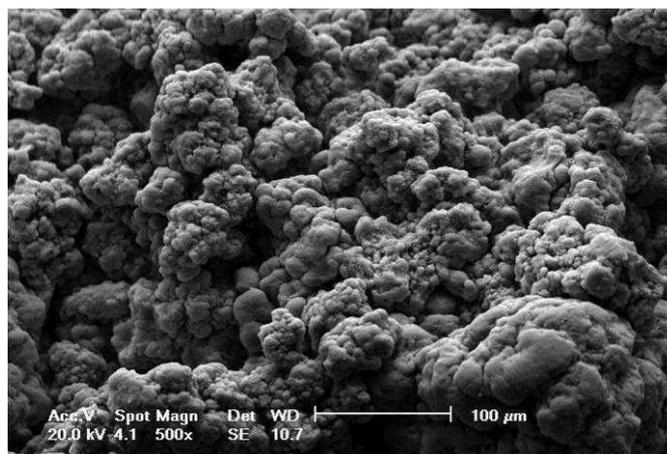


*a amostra C com aumento de 500X não está na mesma dimensão que as outras com o mesmo aumento – Ver escala.

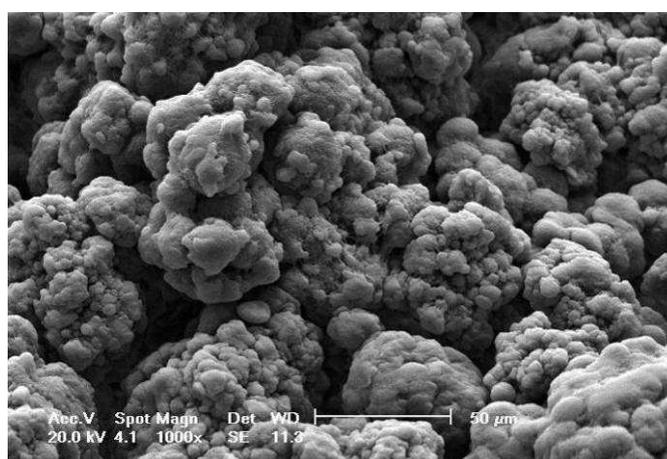
Micrografias das Barras – Interior

- Amostra A

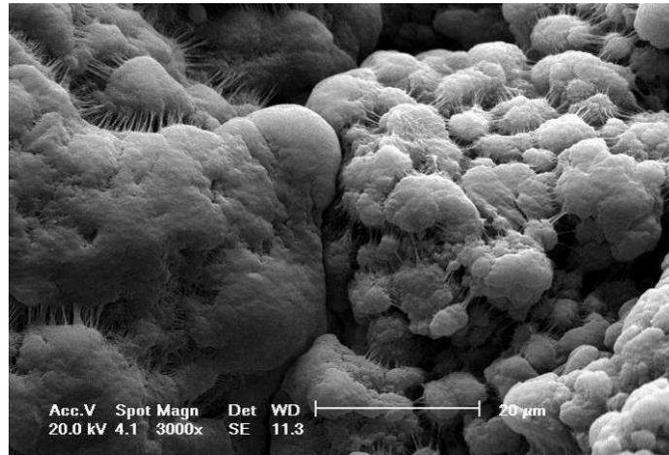
Aumento 500 X



Aumento 1000 X

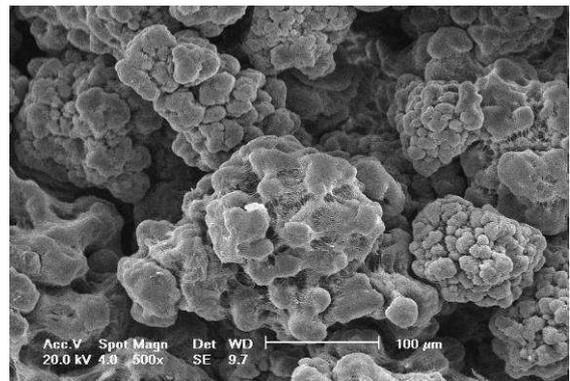
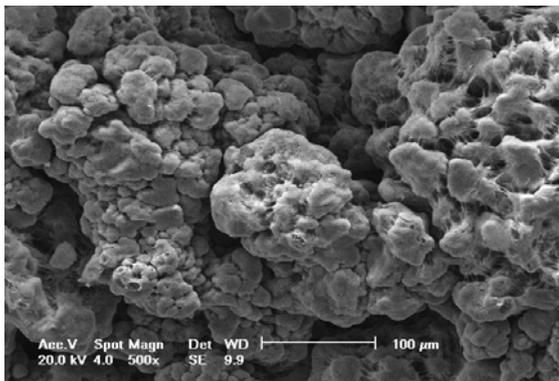


Aumento 3000 X

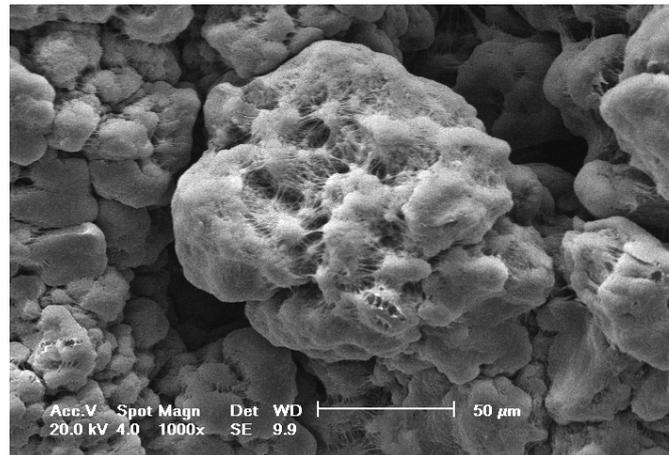


- Amostra B

Aumento 500 X

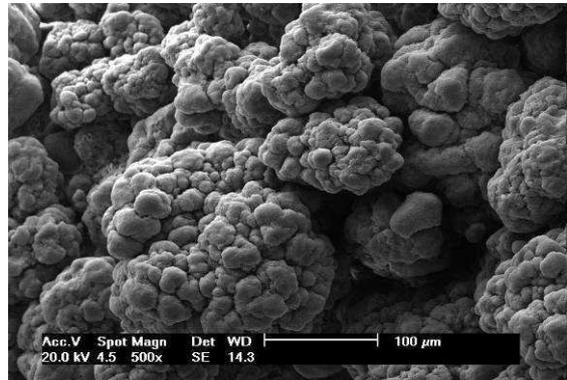


Aumento 1000 X

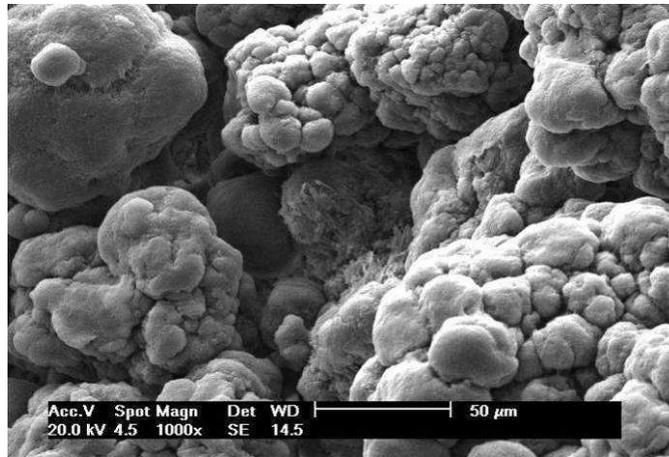


- Amostra B

Aumento 500 X

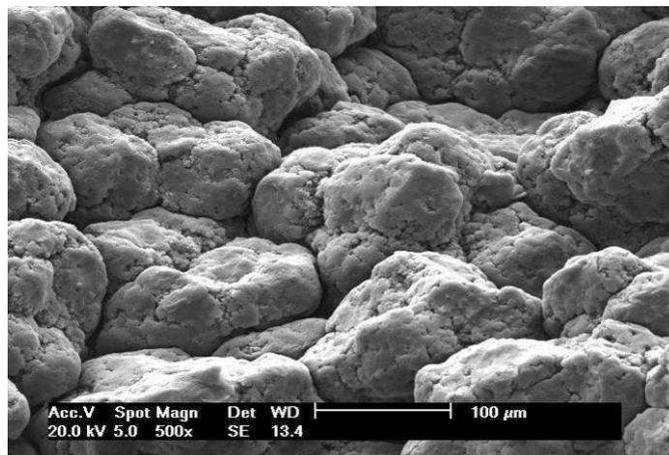


Aumento 1000 X

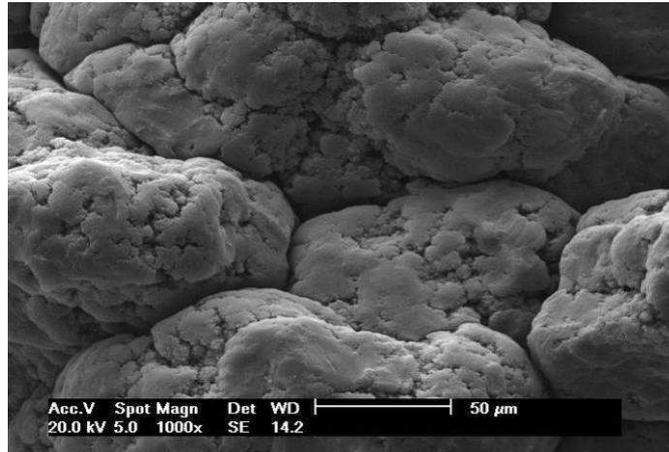


- Amostra C

Aumento 500 X



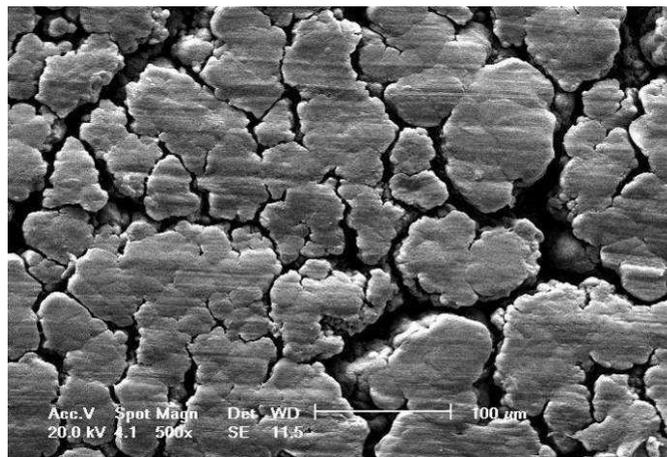
Aumento 1000 X



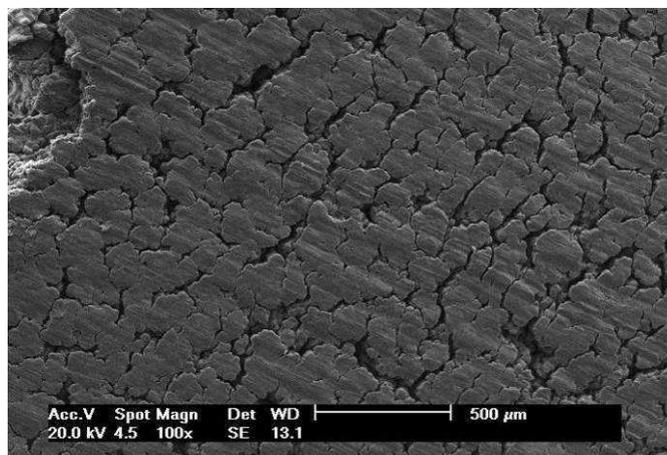
Micrografias da superfície da Barra moldados com temperatura de 80°C

- Aumento 500 X

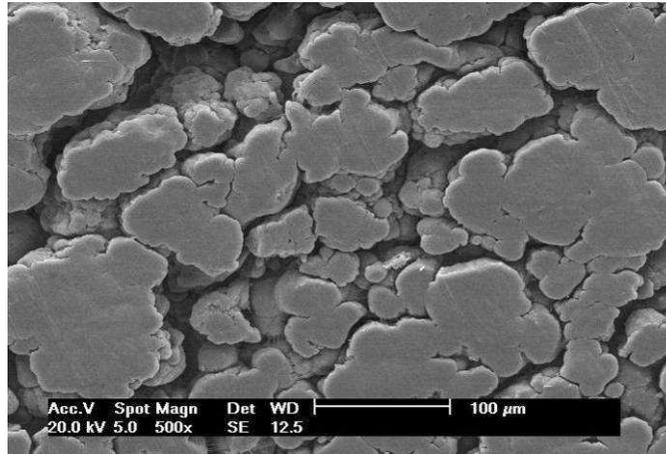
Amostra A



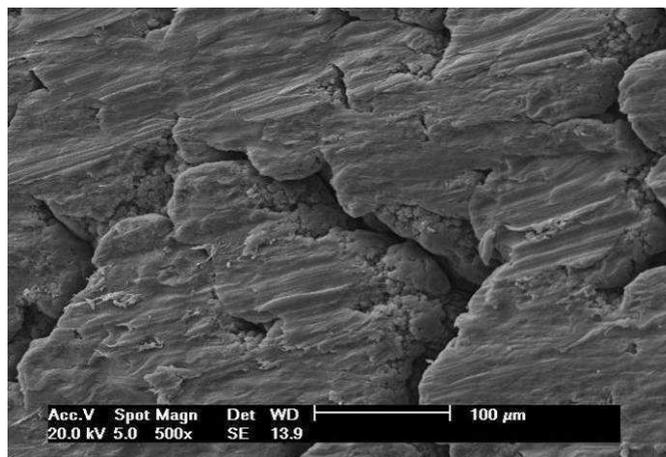
Amostra A1



Amostra B



Amostra C



ANEXO C

- Histograma de Regularidade de Partícula

